久 保 亮 五 編

大学演習 熱学・統計力学

修訂版

裳 華 房

大 学 演 習

熱 学・統 計 力 学

東京大学名誉教授
理学博士
久 保 亮 五

東京工業大学名誉教授
理学博士
市 村 浩

名古屋大学名誉教授
理学博士
碓 井 恒 丸

お茶の水女子大学名誉教授
理学博士
橋 爪 夏 樹

[修 訂 版]

東 京 裳 華 房 発 行

修訂版序

この演習書が世に出てから40年に近い年月が過ぎた．この間 予想以上に多くの人々に使って頂き今なお強い支持が続いていることに，著者としてこの上のない喜びと幸せを感じている．また，数多くの方々より御親切な御注意，御助言を頂いて随時修正を行い今日に至ることができたことは誠に有難く，ここに心からの感謝を申し上げたい．

熱力学・統計力学が物理学，いやもっと広く多くの分野の基礎に占める役割の重要さは，今も全く変っていないと考えられる．学問の進展に合わせての改訂はもとより必要であるが基本的なところでの理解，習熟を目的とするこの演習書ではそれはあまり強く要求されない．一方，度重なる増刷のために原版の歪みも限界に近いので，今回，組方の刷新，活字の大きさの調整などを主として修訂版が刊行されることになった．勿論，得難い機会なので，僅かながら残っていた誤りの訂正はもとより，全体を再検討し，記述が荒削り過ぎたところ，読みやすさに対する配慮が足りなかった点などの修正を行った．また，数値，術語，記号などで更新する必要のあるものは改めた．これら内容についての修正は，久保亮五，碓井恒丸の両名が誠に残念ながら故人となってしまったので，市村，橋爪が担当したが，本質的には元のままの形を保つことを眼目として作業を行った．

この版がこれまでと同様，これからこの分野の勉学，研究を進めようとされる方々のお役に立つことを心から願っている．

裳華房の真喜屋実孜氏，小野達也氏には，この膨大とも言える演習書の面倒な組版，校正，その他に多大な労を費やされた．ここに深く感謝申し上げる．

1998年8月

市 村　浩・橋爪夏樹

序

熱力学と統計力学は，物性物理学を学ぶ上に欠くことのできない基礎である．そればかりでなく，統計力学は量子力学とともに，物理現象をミクロな立場から把握しようとする近代物理学の根幹をなすもので，必ずしも物性物理学のみならず，原子核物理学やそのほか，天体物理学を志ざす人々にとってさえ，基本的な素養としてないがしろにすることはできない．また，物理学以外に，化学はもちろん，生物学，あるいは工学を志ざす人々にとっても，近代物理学，特に近代的な物性物理学が，それらの分野に急速に浸透しつつある今日，統計力学への理解はますます必要になってきている．

熱力学は全く古典物理学であって，ともすれば近代物理学の学習に忙しい物理の学生はこれにはあまり努力を払わない傾向がある．また化学の学生にとっても，化学熱力学の色彩の濃い一昔前の物理化学の時代とはちがうものがあろう．しかし熱力学の効用，基礎科学としてのその独自の価値は今日でも変らない．熱力学のものの考え方は，**現象論的な把握**の仕方というものの価値を教えてくれる．原子や分子という具体的なものを考える代りに，エネルギー，エントロピー，自由エネルギー，といったやや抽象的な量の関係として現象をとらえる仕方は，何といっても直観性に乏しく，それが熱力学が何となくピンとこない一つの理由であるが，その反面，一々，原子や分子の運動までさかのぼらないで，一般的な原理として簡明にものを理解させる．

もちろん，熱力学の範囲に止まっていたのでは，ミクロな立場からの現象の把握は不可能である．それを可能ならしめるものが量子力学と統計力学である．統計力学はわれわれに，ミクロな世界の物理法則と，マクロな世界の物理法則をつなぐ論理を与えるもので，量子力学も，統計力学なしには現実の世界の物理学としての力を失なってしまう．この意味で，統計力学のものの考え方は，近代物理学を支える一つの基盤なのである．

どの学問でも同じであるが，ただ一通り原理を学んだというのでは，なかなかわからない．具体的な問題にぶつかって何をどう考えるか，という問題のほぐし方を身に

つけるためには，原理の一通りの理解ではなく，自分で考えてみることが必要である．ことに，熱力学，統計力学には独特の考え方がある．熱力学がわからない，統計力学がわからない，原理はわかった気がするがどう使うのか心もとない，という嘆きも，自分で考える訓練の不足からきている．

本書はそのような欠陥を補うため，基礎的事項の解説，例題に加えて豊富な演習問題を編集したものである．基礎的事項は，かなりコンパクトであるが，一応必要なことはそれだけで筋が通るようになっている．ここだけを通読して理解すれば，熱力学，統計力学の原理的なところは大体わかるはずである．例題は，基礎事項を補うような原理的な問題をも含んでいるが，それぞれの章で取扱う問題の考え方を示すのが目的である．

演習問題は A，B，C に分類され，その順に進んだものになっている．時間が十分あれば順次これらをやっていくのもよいが，最初各章の A のみをやり，後にさかのぼって B，C へ進むのがよいであろう．A をやり通しただけでも相当の実力が養えると思う．また，A だけでもかなりの数の問題があるから，場合によっては適宜とばしてまずその半分位を学習し，後にまたもどってやり直してもよい．基礎事項および例題のうち，A だけを学習する際には必要のないものは † の印で示されている．

順序としては，第 1 章から第 10 章の順に学ぶことを予期しているが，第 1 章から第 3 章までで熱力学の原理をよく理解した上で，ただちに第 5 章，第 6 章に進んで，統計力学の原理的なことをその初等的な応用を通じて学習してもよい．第 4 章は熱力学の種々の応用，第 7 章から第 9 章までは統計力学の典型的な応用である．これらの学習の順序はどうでもよい．

本書では，熱力学も，統計力学も，熱平衡状態の問題を主として取扱った．非平衡状態を取扱う運動論的な方法，あるいは統計力学や熱力学の拡張をも含めることは望ましいが，一つには本書があまりに大きくなることと，また一つにはこれらがかなり進んだ問題であることを考慮して，ここには入門的ないくつかの問題を採るにとどめた．これらはゆらぎに関する問題とともに第 10 章に収められている．

量子力学は最初にいったようにミクロな物理学の基礎であり，統計力学もその意味で本来，量子統計力学である．しかし，本書は統計力学の考え方を理解することを主眼としているから，A，B の問題の範囲では量子力学のごく初等的な知識以上のもの

を要求しているところはほとんどない．したがって物理以外の専門で，量子力学の初等的な基礎以上のものをもたない人々がすぐに本書に取りついてもさしつかえないはずである．

物理の問題を考えるときには，何よりも大切なことは，それを物理の問題としてつかむことである．数学的な計算は面倒なこともあるし，また技巧を要することもある．それらの訓練も決して等閑視してはならないが，数学に目がくらんで物理の問題が何であったか忘れるようではこまる．数値的な計算をして，2桁も3桁もちがった答を出して平気でいたり，数式的な計算でディメンションがちがっているのに気がつかない，といった答案にお目にかかることはしばしばである．長岡半太郎先生は，黒板で計算したあげく，むしろプラスだ，といって最後の答の符号を変えられたということであるが，計算は誰でもよく間違うものである．しかし，むしろ，といって答を直す物理的なセンスが大切である．計算して出た答は，定性的には多くの場合，計算せずとも理解できるものである．計算する前にはわからないかもしれないが，計算した後，さてこれはどういうことか，と考え直すことは大切である．演習問題の一々の解答にそのようなことは述べてはないから，特に読者への注意として一言いっておきたい．

なお，ところどころに余談がさしはさんである．大学での演習などの折，ひと休みしながら学生諸君と話するようなことを，気軽に書いてみたものであるから，読者諸氏も学習につかれた折，一杯の紅茶をすすりながら読んで下さるようにお願いしたい．

本書の基礎事項はおおむね久保が執筆し，各章の例題，演習問題の選択は全部の著者の討議によった．それらの解答は分担したが，最終的な検討は久保が行い，全体の調整には橋爪が当った．しかしなお，若干の誤りがあるかもしれない．読者諸氏の御叱正を乞いたい．

本書の執筆に本腰をいれ始めたのはこの2年ほどであるが，最初の計画を立てたのはもう5年も前のことになる．これは当初に考えたよりも難事業であった．この間，不撓不屈，著者らを鞭撻する労を惜しまれなかった裳華房の遠藤恭平氏に深い感謝の

意を表する.

昭和36年1月

久 保 亮 五

目　　次

†印は〔A〕の範囲の問題には必要のないものを示す．

第1章　熱力学的状態，熱力学第1法則

第2章　熱力学第2法則とエントロピー

第3章　熱力学関数と平衡条件

第4章　相平衡および化学平衡

第5章　統計力学の原理

第6章　カノニカル分布の応用

第7章　気体の統計熱力学

第8章 Fermi 統計と Bose 統計の応用

第9章 強い相互作用をもつ系

第10章 ゆらぎと運動論

余　談

第１章　熱力学的状態，熱力学第１法則

この章は，熱力学的な状態の概念と，熱力学第１法則に関連した問題を取扱う．熱力学に特有な言葉の物理的な意味をよく理解すること，特に仕事や，熱が状態量でなく，変化の過程を定めて，初めて決まる量であることに注意してほしい．

基　礎　事　項

§1.1　熱力学の対象

熱力学で使われる概念や言葉を羅列的に説明する．定義の厳密性にあまりこだわるとわかりにくいこともあるから，あまり神経質にはしない．必要があれば後に定義し直す．

系または**体系**　　取扱う対象としての物理的な体系を単に系ということもある．熱力学の対象とする系は，普通の観測手段によって取扱われる程度の**空間的**，および**時間的**な広がりをもつ**巨視的**なもので，多数の物質粒子（分子，原子，電子など）から成る場合，電磁場のような場である場合もあるが，いずれにしても力学的にいえば自由度が極めて大きい系である．ごく少数の粒子だけから成る系は熱力学の対象にはならない．

外界または**環境**　　存在する全系の一部だけに注目し，これを直接考察の対象となる系とみれば，それ以外の部分は外界である．外界は考える系に対してある条件（一定の温度，圧力，化学ポテンシャルなど）をそなえた環境として抽象化される．

孤 立 系　　外界と全く交渉をもたず独立した系．

閉じた系　　外界との間に物質の出入りがない系．

開いた系　　外界との間に物質の出入りがある系．

§1.2　熱平衡の概念（熱力学第０法則）

孤立系の熱平衡状態　　一つの孤立系（たとえば熱を通さない壁で包まれた気体）

を放置すれば，最初にどんな複雑な状態にあっても，やがてある終局的な状態に落ちつき，それ以上変化しない．このような終局的な状態を**熱平衡状態**という．微視的にいえば物質粒子は熱平衡でも複雑な運動を続けているが，巨視的には熱平衡状態は少数の変数，たとえば温度と圧力を与えることによって決まる単純な状態である．

二つの系の熱平衡　二つの系 A, B が接触しているとき，全系 A + B はやがて熱平衡に達する．このとき A と B とは熱平衡に達したという．熱平衡に達した二つの系 A, B はそれぞれ自身として熱平衡にあり，**その間の接触を断っても変化は起こらないし，またその後再び接触させても平衡は破れない**．したがって，二つの系が現に接触していなくても，これらを接触させたとき変化が起こらないようであれば，A と B とは熱平衡にあるといってよい．ここでは A ～ B と表すことにする．

熱力学第 0 法則（熱平衡の推移性）　上の意味で A と B とが熱平衡にあり，また B と C とが熱平衡にあれば，A と C とも熱平衡にある．すなわち

$$\mathrm{A} \sim \mathrm{B},\ \mathrm{B} \sim \mathrm{C} \longrightarrow \mathrm{A} \sim \mathrm{C} \tag{1.1}$$

この経験法則を熱力学第 0 法則という．

熱力学的状態または**状態**　狭義には熱平衡状態と同じ意味に用いられるが，一般には，系全体が熱平衡状態になくても，その部分々々が熱平衡状態にある場合，すなわち**局所平衡**にある場合，系全体はある熱力学的状態にあると見なす．たとえば，二つの物体 A, B から成る系が，各部分で異なる温度 $T_{\mathrm{A}}, T_{\mathrm{B}}$ をもつ場合，全体は $(T_{\mathrm{A}}, T_{\mathrm{B}})$ で指定される一つの状態にあるという．

§1.3　熱力学的な接触

熱力学的な系相互の間に次のような**作用**を許すような接触を熱力学的接触という．

1. **機械的作用**　一つの系が他の系に力学的，または電磁気学的な力を作用し，これに仕事をなし，または なされること．
2. **熱的作用**　二つの系の間に熱伝導，熱放射などにより熱の移動という形でエネルギーの交換が行われる作用．この熱的作用を断つ壁を**断熱壁**という．
3. **質量的作用**　二つの系の間に物質の交換が行われること．例：　半透壁．

2, 3 はそれぞれの系の内部的な性質を変えない程度に弱く，しかしわれわれの観測の間に問題にする相互作用を十分に行わせる程度の強さをもつと考える．

考える系に対してこのような作用をおよぼす源としての外界を考えるとき，これを**仕事源**，**熱源**（**熱浴**），**質量源**などという．これらは，考える系に対して十分大きく，それら自身として常に熱平衡にあって，系がどんなに変化しても，これに対する一定の環境として作用するものと見なされる．

§1.4　熱力学的な量

状態量　考える系の熱平衡状態のそれぞれに応じて定まった値をとる物理量．例：　温度，圧力，内部エネルギー，エンタルピー，エントロピー．

状態変数または**熱力学変数**　狭義には上記の状態量を表す変数．広義の熱力学的状態については，その部分々々について定まる値をもつ物理量を表す変数をいう．

状態を指定するのに必要かつ十分な一組の変数を**自変状態量**（独立変数）に選べば，他はそれらの関数となる．熱平衡状態における独立変数の数はおのおのの系について経験的に定まる．

強度性（**示強性**）**状態量**と**容量性**（**示量性**）**状態量**　熱平衡状態にある一様な系に仕切りを入れて分割しても，それぞれの部分は平衡を保つ．したがって一様な系では熱平衡は内部的な性状で系全体の分量に関係しない状態量で指定される．このような量を示強性の量という．例：　温度，圧力，化学ポテンシャル．これに対し，熱平衡状態を変えずに系を分割したり，倍加したりするとき全体の分量に比例する状態量を示量性の量という．例：　各成分の質量，エネルギー，エントロピー．

内部変数と**外部変数**　系内部に関する変数と，系に何かの作用をおよぼす外界の状態を表す変数とに分けて考えることがある．たとえば，気体を入れる箱についたピストンの位置，系にはたらく電場，あるいは磁場の強さなどを外部変数と考える．しかしこの区別はある程度 系と外界とをどう分けるかという立場の問題である．

§1.5　変化の過程

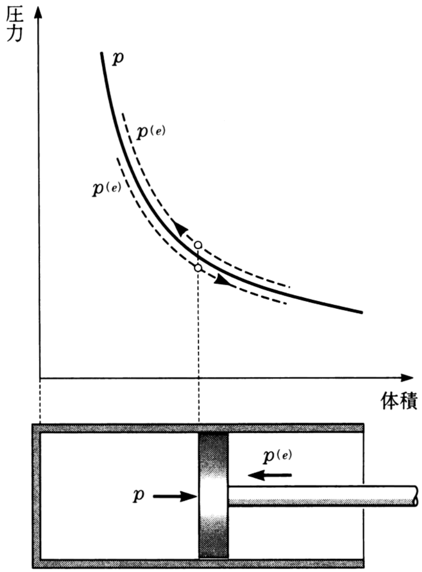
熱力学は考える系が単独に行う変化，あるいは他の系と接触しつつ行う変化を取扱うが，少なくともその変化の最初と最後の状態が熱力学的状態（必ずしも熱平衡状態とは限らない）である場合に限る．しかし，それでも途中に経過する状態は熱力学的状態とは限らず，一般には複雑である．（幸い，途中がいつも熱力学的状態である場

合には，必要な数だけの熱力学変数を選んで，その時間的変化を与えることによって過程を表現することができるが，一般にはそうはいかない．）

サイクル，または**循環過程**　始めと終りで注目する系の状態が一致する過程．（外界の状態は変ってもよい．）

無限小過程　最初と最後の状態に熱力学的状態として微小な差しかないような変化．したがって熱力学変数の無限小変化で表される．

準静的過程　変化の途中，系も外界も常に熱平衡状態を保つと見なされる理想的な過程．変化を十分ゆっくり行なわせることによって近似的に実現できる．たとえば気体を圧縮する場合，ピストンにかける外圧 $p^{(e)}$ を，気体の圧力 p よりも無限小だけ大きく保ち，また気体を膨張させる場合 $p^{(e)}$ を p よりも無限小だけ小さく保つ．この二つの過程は極限として同じ道を逆にたどる．ゆえに準静的過程は**逆行可能**であり，その意味で可逆である（§2.1 参照）．準静的過程のうち特に重要なものは



1-1 図

i）**準静的等温過程**　一定温度の外界（熱浴）と接触させ，系の温度をこの温度に保ちつつ準静的に行われる過程．

ii）**準静的断熱過程**　外界との熱的作用（および質量的作用）を断ち，外界と仕事の授受を行いつつ準静的に行われる過程．

単に断熱過程といって上記の意味に使うこともあるが，断熱不可逆過程も断熱過程の一つであるから厳密に区別した方がよい．（可逆，不可逆の別については §2.1 を見よ．）

§1.6　熱力学第 1 法則

熱力学第 1 法則は一般的なエネルギー保存則の一つの場合にすぎないが，熱力学と

しては，系の内部エネルギーなる状態量が存在することを主張する法則である．

熱力学第 1 法則　**系が最初の状態 1 から最後の状態 2 まで変化する場合，その系に外界から与えられる仕事 A，熱量 Q，質量的作用量 Z の総和は状態 1 と 2 とによって定まり，途中の過程によらない．**すなわち

$$U_2 - U_1 = A + Q + Z \tag{1.2}$$

ここに U_1, U_2 はそれぞれ状態 1, 2 での系の内部エネルギーである．もし系が運動エネルギー，位置エネルギーなどをもてば，それらを加えた全エネルギー E_1, E_2 について

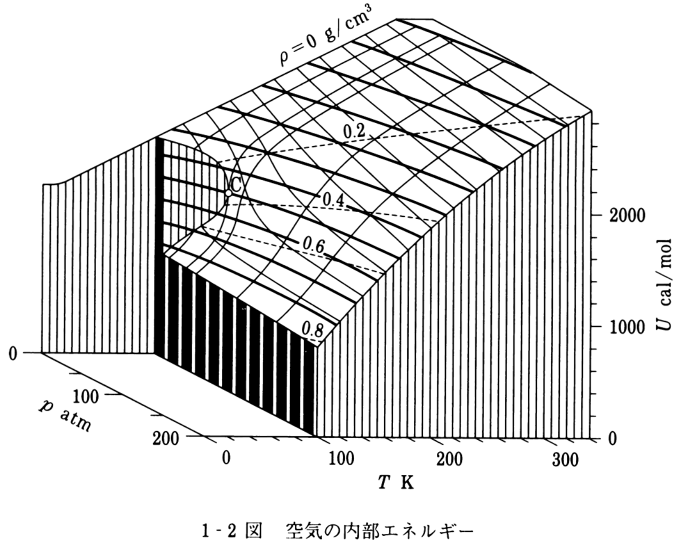
$$E_2 - E_1 = A + Q + Z \qquad (1.2)'$$

第 1 種永久機関　考える系がサイクルを行えば

$$A + Q + Z = 0 \tag{1.3}$$

したがって，系がなす仕事 $-A$ は $Q + Z$ という代償を外界に支払うことによって得られる．このような代償を支払うことなしに外界に対して仕事をするサイクルを第 1 種永久機関という．したがって熱力学第 1 法則は**第 1 種永久機関不可能の原理**ともよばれる．

内部エネルギー　系全体としての運動エネルギー，位置エネルギーなどを除き



1-2 図　空気の内部エネルギー

(場合によっては位置エネルギーを含めて考えることもある)，系の内部に存在するエネルギーを内部エネルギーという．微視的にいえば物質粒子の分子運動としてのエネルギー，粒子の相互作用のエネルギーなどの総和がこれであるが，熱力学ではその内容に立入らず，ただ物質内部に含まれるものと考える．熱力学第1法則はそれが**状態量**であることを主張する．その値は付加定数だけ任意であるから，ある一つの状態を基準に選びその内部エネルギーをゼロとして他の状態での値を定める．

仕事，熱，質量的作用の過程依存性　(1.2)，(1.2)′ の A, Q, Z のおのおのは，U とはちがって変化の過程が何であるかによる．同じ $1 \to 2$ の変化でも，たとえば

$$\left.\begin{aligned} U_2 - U_1 &= A \qquad (\text{過程 I}) \\ &= Q \qquad (\text{過程 II}) \end{aligned}\right\} \tag{1.4}$$

というように機械的作用だけ，あるいは熱的作用だけで起こさせることができる場合もある．したがって，A, Q, Z は状態量でもないし，状態量の差として一般に表すこともできない．第1法則の積極的な主張は，$A + Q + Z$ はそれでも状態量の差で決まるということである．

§1.7 熱　量

(1.4) のように，ある熱的作用で起こされた変化 $1 \to 2$ が，機械的作用 A だけで起こされるならば，その熱的作用で与えられた熱量 Q を仕事で測ることができる．これが熱量の原理的な定義であって，この意味で熱量は仕事の単位で測られる．便宜的に用いられるカロリーの単位* は

$$1\,\text{cal} = 4.1860\ \text{joul} \qquad (\text{熱力学的カロリー})$$

§1.8 無限小過程についての熱力学第1法則

無限小過程について (1.2) は

$$dU = d'Q + d'A + d'Z \tag{1.5}$$

§1.6 に注意したように熱量，仕事，質量的作用量は過程に依存するから，これらの微小量も，Q, A, Z という変数（そういう変数 —— 状態量 —— は存在しない）の微分ではない．これを強調するために d' という記号を用いる．

---

* 実用単位としてのカロリーには種々の定義がある．

特に外界が単一な環境であれば以下に説明するように，

$$d'A = -\, p^{(e)}\, dV + \sum_i X_i^{(e)}\, dx_i \tag{1.6 a}$$

$$d'Z = \sum_{j=1}^{c} \mu_j^{(e)}\, dN_j \quad \left(= \sum_{j=1}^{c} \bar{G}_j^{(e)}\, dn_j \right) \tag{1.6 b}$$

ここに，$p^{(e)}$ = 外界の圧力，V = 系の体積，$X_i^{(e)}$ = 外界が系におよぼす i 種の力，$x_i = X_i^{(e)}$ に対応する系の座標，N_j = 系の中の成分 j の分子数，または モル数*，$\mu_j^{(e)}$ = 外界における成分 j の分子１個当り，もしくは１mol 当りの化学ポテンシャル．

準静的無限小過程では，系は外界とほとんど平衡にあるから

$$d'A = -\, p\, dV + \sum X_i\, dx_i \tag{1.7 a}$$

$$d'Z = \sum_j \mu_j\, dN_j \tag{1.7 b}$$

一般の準静的過程については

$$U_2 - U_1 = \int_1^2 d'Q - \int_1^2 p\, dV + \sum_i \int_1^2 X_i\, dx_i + \sum_j \int_1^2 \mu_j\, dN_j \tag{1.8}$$

この場合，p, X_i, μ_j は系自身の圧力，応力，化学ポテンシャルである．(1.8) の積分は過程の道筋について行う．

仕　事　　一般に外界から系に作用する力 $X^{(e)}$ は，一般座標 x の変化に対する微小仕事が $X^{(e)}dx$ であるとして定義される．(1.6 a) はこの定義を記しただけである．圧力については $X \to -p$ ととる．準静的過程では系と外界が平衡にあるから，$p^{(e)} = p$，同様に $X^{(e)} = X$（内部応力）である．

質量的作用　　上の場合と同じく (1.6 b) は外界における j 成分の化学ポテンシャル $\mu_j^{(e)}$ の定義と見なされる．ここでは $\mu_j^{(e)}$ が j 成分に関する外界の性状を特長づけるという以上には化学ポテンシャルの意味ははっきりしないが，第３章以下でこの概念の使い方に習熟するであろう．準静的変化では，$\mu_j^{(e)} = \mu_j$．

---

*　N_j がモル数であることを示すために n_j と書き，それに対応して１mol 当りの化学ポテンシャルを $\bar{G}_j$ と書くこともある（§3.3 参照）．分子数またはモル数の代りに成分 j の質量 M_j を変数にとることもある．その場合の化学ポテンシャルは単位質量についてのものになる．本書では特に断わらない限り，化学ポテンシャルは１分子または１mol についてのものとする．

§1.9　温　度

二つの物体が熱的接触をするとき，その間の熱平衡を規定する量として温度の概念が成立する．それぞれの温度を θ_1, θ_2 とすれば，$\theta_1 = \theta_2$ が熱平衡の条件で，$\theta_1 > \theta_2$ ならば接触により θ_1 は減じ，θ_2 は増す．明らかに $\theta_1 = \theta_2, \theta_2 = \theta_3$ ならば $\theta_1 = \theta_3$ で，条件（1.1）を満足する．逆に（1.1）から温度という概念の成立が保証される(問題［23］参照)．

温度目盛の選び方はこれだけでは全く任意であるが，絶対的な選び方は熱力学第2法則によって初めて確定される．これを予期して以下，絶対温度目盛または摂氏温度目盛を用いる．

絶対温度を T と記す．これに一致する**経験的温度目盛**として**理想気体温度計**を用いることができる．任意の温度目盛 θ に対して

$$\frac{T}{T_0} = \lim_{p \to 0} \frac{(pV)_\theta}{(pV)_{\theta_0}}\,, \qquad T_{\text{水の三重点}} = 273.16\,\mathrm{K} \tag{1.9}$$

とすれば，T は絶対温度（Kelvin 温度）に一致する（第2章 問題［37］参照)．

§1.10　熱容量，比熱

考える系に $d'Q$ の熱量を準静的にある過程によって（その際，x なる量が一定に保たれるとする）与えるとき，系の温度が dT だけ昇ったとすれば，

$$C_x = \frac{d'Q}{dT} \tag{1.10}$$

をこの過程に対する系の**熱容量**という．単位質量についての熱容量を**比熱**という．1 mol 当りの熱容量は**モル比熱**または**分子熱**とよばれる．

$d'Q$ は過程による量であるから，過程 (x) を決めて初める必要がある．

例：　**定圧熱容量** C_p, 定圧比熱 c_p, **定積熱容量** C_V, 定積比熱 c_v. また断熱過程に対して：$C_{\text{断熱}} = 0$，等温過程に対して：$C_{\text{等温}} = \infty$ を形式的に定義することができる．

§1.11　状態方程式

状態方程式の存在　　純粋気体や液体のような流体の熱平衡状態は圧力 p と比容 v

を与えれば一義的に決まる．この事実と，熱力学第 0 法則（1.1）とから，任意の目盛による温度 θ と，p, v の間に一定の関数関係が存在することが導かれる（問題［23］参照）．すなわち

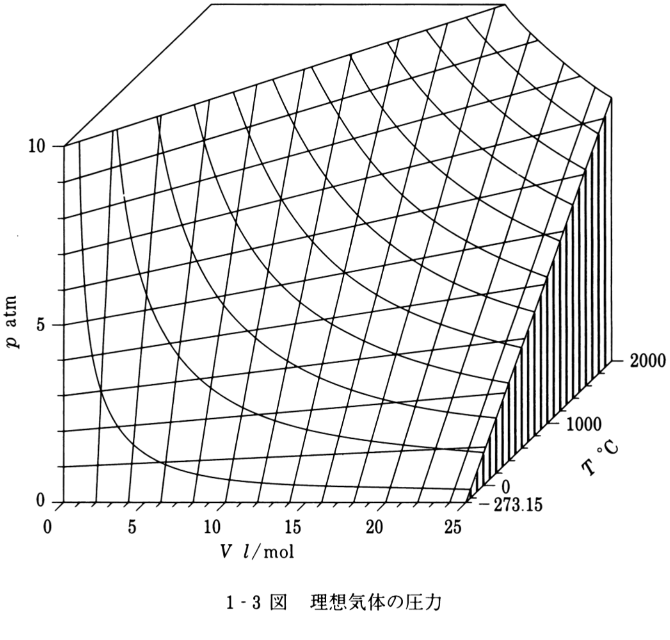
$$\theta = f(p, v)$$

これが状態方程式である．もっと一般の系についても同様，その熱平衡状態を指定するに必要かつ十分な（温度以外の）変数と，温度との間の関数関係，すなわち状態方程式の存在が証明される．しかし，その形については熱力学は何も予言しない．それは経験的に（あるいは統計力学によって）個々の対象について定められるもので，熱力学の外から与えられるものとして受取らなければならない．

理想気体の状態方程式　一般の形は $pV = g(\theta)$ と書かれるが，特に温度として理想気体温度計による温度（第 2 法則によって絶対温度に一致することが示される．§2.5 参照）をとれば

$$pV = nRT = NkT \tag{1.11}$$

n はモル数，N は分子数，R は気体定数，k は Boltzmann 定数



1-3 図　理想気体の圧力

$$R = 8.3145 \times 10^7 \, \mathrm{erg/(mol\,deg)} = 1.9863 \, \mathrm{cal/(mol\,deg)}$$

$$k = 1.3807 \times 10^{-16} \, \mathrm{erg/deg} = 8.617 \times 10^{-5} \, \mathrm{eV/deg}$$

すべての気体は高温または低密度の極限で理想気体に近づく．また，理想気体の内部エネルギーが V によらないことは第２法則から導かれる（第２章 例題［２］参照）．

$$(\partial U/\partial V)_T = 0 , \qquad U = U(T) \tag{1.12 a}$$

$U(T)$ の形は経験的に，もしくは統計力学によって定められる．普通の温度範囲では多くの純粋気体で**比熱は一定**と見なされ，

$$U = nC_V{}^0 T \tag{1.12 b}$$

ここに**定積モル比熱** $C_V{}^0$ は

$$\left.\begin{aligned} C_V{}^0 &= \frac{3}{2} R \qquad (\text{単原子分子気体}) \\ &= \frac{5}{2} R \qquad (\text{2 原子分子気体}) \\ &= 3R \qquad (\text{多原子分子気体}) \end{aligned}\right\} \tag{1.13}$$

混合理想気体　i 種気体 n_i mol $(i = 1, \cdots, r)$ から成る混合理想気体は

$$pV = nRT , \qquad n = \sum_i n_i \tag{1.14}$$

にしたがう．さらに（1.12）に対応して多くの場合

$$U = \sum_{i=1}^{r} n_i C_{Vi}{}^0 T \tag{1.15}$$

が成り立つ．

しかし，一般的には比熱は必ずしも一定ではないが，理想気体としては内部エネルギー U は温度 T だけの関数であり，体積 V によらない．

i 成分の**分圧** p_i は

$$p_i V = n_i RT \tag{1.16}$$

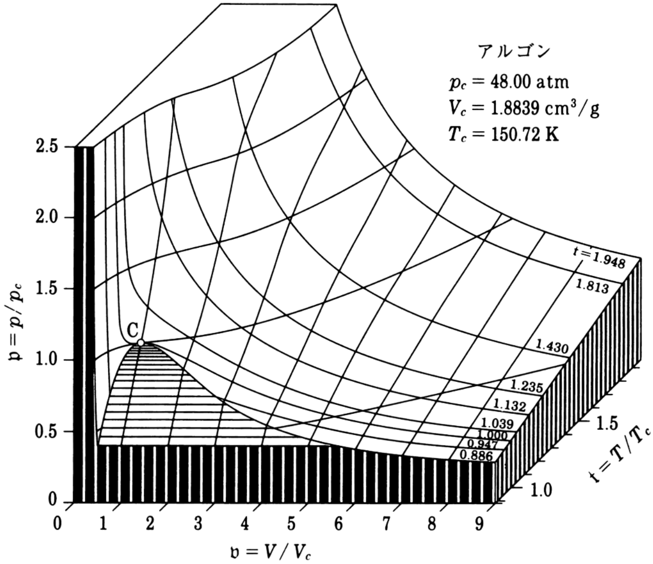
したがって

$$p = \sum p_i$$

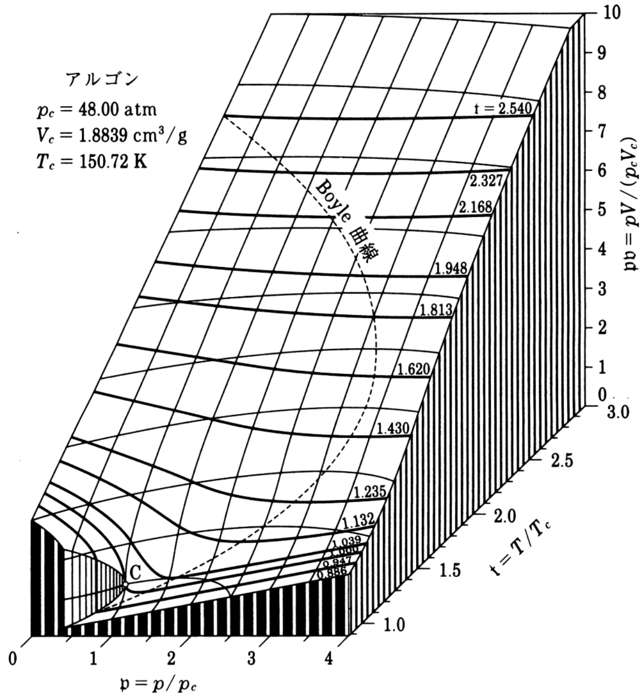
1-1 表

気体	a (atm cm^6/mol^2)	b (cm^3/mol)
He	0.03415×10^6	23.71
Ne	0.2120×10^6	17.10
H_2	0.2446×10^6	26.61
A	1.301×10^6	30.22
N_2	1.346×10^6	38.52
O_2	1.361×10^6	32.58
CO	1.486×10^6	39.87
CO_2	3.959×10^6	42.69
N_2O	3.788×10^6	44.18
H_2O	5.468×10^6	30.52
Cl_2	6.501×10^6	56.26
SO_2	6.707×10^6	56.39

(P.S. Epstein ; *Textbook of Thermodynamics* (John Wiley & Sons, New York, 1937))



1-4 図　アルゴンの状態方程式のレリーフ



1-5 図　アルゴンの p-V 面のレリーフ

van der Waals の状態方程式　$v = V/n$ を 1 mol 当りの体積として，

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT \tag{1.17}$$

a, b は 1 - 1 表に示す定数．この式は解析的に扱いやすいので，実在気体に対する近似式として用いられる．

ビリアル展開（Kamerlingh - Onnes の状態方程式）　実在気体に対する実用的な展開式

$$pv = RT\left(1 + \frac{A_2}{v} + \frac{A_3}{v^2} + \cdots\right) \tag{1.18}$$

または

$$pv = RT(1 + B_2 p + B_3 p^2 + \cdots) \tag{1.19}$$

$A_2, A_3, \cdots, B_2, B_3, \cdots$ は温度の関数で**ビリアル係数**とよばれる．場合によってはこれらに RT を乗じたものをビリアル係数とよぶこともある．

理想的常磁性体と Curie の法則　一般に，磁性体の磁化 M が，外部磁場 H と温度の関数として

$$M = f\left(\frac{H}{T}\right) \qquad (f(0) = 0) \tag{1.20}$$

なる形をもつ場合，これを理想的な常磁性体という．特に H/T が小さい場合には (1.20) は

$$M = \frac{CH}{T} \tag{1.21}$$

と書かれる．これを Curie の法則といい，C を **Curie 定数**とよぶ．

§1.12　独立変数の変更

熱力学的な計算では たとえば p と V とを独立変数にとることもできるし，T と V とを独立変数と考えることもできる．したがって たとえば，$\partial U/\partial V$ と書いただけでは何を独立変数と考えているのかわからない．これをはっきりさせるために，

$$(\partial U/\partial V)_p, \qquad (\partial U/\partial V)_T$$

などのように偏微分の際に一定に保たれる他の変数を右下に小さく記す．

独立変数を変更することによって，種々の偏微分係数の間の関係が導かれる．それ

らは実際に観測される量の間の関係として，しばしば重要である．

次の公式はしばしば用いられる．3個の変数，x, y, z が一つの関数関係にあるとき，z を x, y の関数，x を y, z の関数，あるいは y を z, x の関数とみることができる．これに対して

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x = -1 \tag{1.22}$$

あるいは

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Big/ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tag{1.23}$$

が成り立つ．なぜならば，

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x dy \tag{1.24}$$

であるから，$z =$ 一定 の場合，すなわち $dz = 0$ としたときの $dx : dy$ の比，すなわち $(\partial x/\partial y)_z$ として (1.23) がでる．

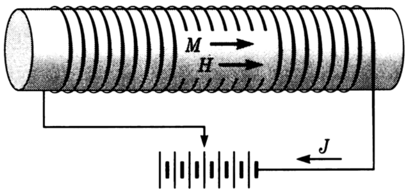
例　　題

【1】 磁性体をコイルの中に入れ，コイルに電流を通して磁場を作り，磁性体を磁化する．簡単のため磁性体内で磁場 $\boldsymbol{H}$, 磁化 $\boldsymbol{M}$ は一様であるとする．磁化を生ぜしめるために電源がなさなければならない仕事は，磁性体の単位体積当り

$$A = \int_0^M \boldsymbol{H}\cdot d\boldsymbol{M}$$

であることを示せ．ただし，磁化によって磁性体は変形しないものとする．

【解】 十分細長い棒状の磁性体にコイルを巻いた場合を考える．単位長さ当り n の巻数をもつコイルの中に，コイルの電流 J によって生ずる磁場は Ampère の回路定理から $H_J = 4\pi nJ/c$ で与えられる．磁性体内の磁場 H は H_J と反磁場 H_M との和，すなわち $H = H_J + H_M$ である．ここに反磁場とは磁性体の磁化 M の結果その両端に現れる磁荷によって作られる磁場であるが，磁性体が十分細長いとすれば無視してさしつかえない．したがって，いまの場合には $H = H_J$ としてよい．磁性体の長さを l, 断面積を σ と



1 - 6 図

すると，コイルが磁性体の両端までいっぱいに巻いてあるならば，コイルを通る磁束は $\Phi = \sigma nlB = VnB$ となる．$V = \sigma l$ は磁性体の体積，$B = H + 4\pi M$ は磁性体内の磁束密度である．さて電流 J が増して，H および M が変ると，B が変化し，Faraday の誘導則によってコイル中に逆起電力 $-(1/c)d\Phi/dt = -V(n/c)dB/dt$ が生ずる．この逆起電力にさからって，dt 時間に電荷 $J\,dt = cH_J\,dt/(4\pi n)$ を送り込むために電流がなさねばならない仕事は

$$(1/c)\ (d\Phi/dt)\ J\,dt = VH\,dB/(4\pi) = V(H\,dH + 4\pi H\,dM)/(4\pi)$$
$$= d[VH^2/(8\pi)] + VH\,dM$$

である．この仕事のうち $d[VH^2/(8\pi)]$ は磁性体がなくても，磁場 H を作るためにしなければならない部分である．したがって，磁化 M を dM だけ増すための仕事は単位体積当り $d'A = H\,dM$ となる．磁化を 0 から M まで増すには，この仕事を加え合わせればよい．(もしも仮に磁化 M の最終値を固定する方法* があれば，M を固定して電流 J を減少させるとき，$dB = dH$ で $d[VH^2/(8\pi)]$ による部分は電源に回収されるであろう．$d[VH^2/(8\pi)]$ は磁力線の数を増やすためになさねばならない仕事である.)

【2】 ある物質 1 g の温度を dT だけ変えるのに必要な熱量を $d'q$ とする．ただし，この変化では状態量 x が一定に保たれるものとする．簡単のために物質の自変状態量は 2 個，たとえば比容 v と温度 T とすれば，この過程に対する比熱 c_x は

$$c_x = \left(\frac{d'q}{dT}\right)_x = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left\{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right\}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_x$$

で与えられることを示せ．ここに u は単位質量当りの内部エネルギー，p は圧力である．

【解】 系の質量は一定で圧力のなす仕事だけを考えるから，(1.5)，(1.7 a) により，熱力学第 1 法則は単位質量について $d'q = du + p\,dv$ となる．T, v の増分 dT, dv に対し，u の増分 du は $du = (\partial u/\partial T)_v\,dT + (\partial u/\partial v)_T\,dv$．これを $d'q$ の式に代入すれば

$$d'q = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left\{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right\} dv \qquad (1)$$

さて，状態量 x は熱平衡状態では T, v の関数であるが，独立変数を T と x にとり v を T と x の関数とみてもよい．したがって，x を固定して T を変えれば $dv = (\partial v/\partial T)_x\,dT$，これを（1）に入れ，両辺を dT で割れば答を得る．

【3】 理想気体では定積モル比熱 C_V と定圧モル比熱 C_p との間に

$$C_p = C_V + R \qquad \textbf{(Mayer の関係式)}$$

なる関係が成り立つことを示せ．

【解】 気体 1 mol について準静的過程に対する第 1 法則は

$$d'Q = dU + p\,dV$$

((1.5), (1.7 a))．理想気体の内部エネルギー U は体積 V によらないから $dU = C_V(T)\,dT$ とおき，

* 一般にこのような仮想的手段を**制動操作**とよぶ．

$$d'Q = C_V(T)\,dT + p\,dV \qquad (1)$$

実際，$C_V(T)$ は $dV = 0$ としたときの $d'Q/dT$ だから C_V にほかならない．（１）を

$$d'Q = C_V\,dT + d(pV) - V\,dp \qquad (2)$$

と書き直し，$pV = RT$ を入れれば

$$d'Q = (C_V + R)\ dT - V\,dp$$

$$\therefore\quad C_p = (d'Q/dT)_{dp=0} = C_V + R \qquad (3)$$

【４】 標準状態における空気の密度 ρ を 0.00129 g/cm³，定圧比熱 c_p を 0.238 cal/(g deg)，定積比熱 c_v との比 $\gamma = c_p/c_v$ を 1.41 として，熱の仕事当量 J を計算せよ．ただし，空気を理想気体と見なし，標準状態での 1 mol の体積を 22.4 l とせよ．

【解】 理想気体の状態方程式 $pV = RT$ から気体定数 R を joul/(mol deg)の単位で計算し，また Mayer の関係式 $C_p - C_V = R$（例題［３］）から cal/(mol deg)の単位で求めたものを R' と書くと，$J = R/R'$ で与えられる．標準状態とは温度 T が 0 ℃ = 273 K，圧力 p が $1\,\mathrm{atm} = 1.013 \times 10^6$ dyn/cm² であるような熱平衡状態を意味するから，状態方程式が使える．このとき 1 mol の体積は $V = 22.4 \times 10^3$ cm³ であるから，

$$R = pV/T = 1.013 \times 10^6 \times 22.4 \times 10^3/273 = 8.32 \times 10^7\ \mathrm{erg/(mol\,deg)}$$
$$= 8.32\ \mathrm{joul/(mol\,deg)}$$

空気 1 mol の質量（平均分子量）m は

$$m = \rho V = 0.00129 \times 22.4 \times 10^3 = 28.9\ \mathrm{g/mol}$$

定圧モル比熱 C_p は

$$C_p = mc_p = 28.9 \times 0.238 = 6.88\ \mathrm{cal/(mol\,deg)}$$

定積モル比熱 C_V は，

$$C_V = mc_v = mc_p/\gamma = C_p/\gamma = 6.88/1.41 = 4.88\ \mathrm{cal/(mol\,deg)}$$

となるから，

$$R' = C_p - C_V = 2.00\ \mathrm{cal/(mol\,deg)}$$

したがって

$$J = R/R' = 8.32/2.00 = 4.16\ \mathrm{joul/cal}$$

【５】（ｉ） 1 atm で体積 27 m³（ほぼ日本間６畳の容積に等しい）をもつ空気を体積を一定にして 0 ℃ から 20 ℃ まで暖めるのに必要な熱量を求めよ．

（ii） 0 ℃ で体積 27 m³ をもっていたとし，1 atm の下に 20 ℃ まで暖める場合はどうか．

（iii） また断熱壁で囲まれた容積 27 m³ をもつ部屋で，壁の小孔から空気の一部が逃げる場合，1 atm の外圧の下に室温をゆっくり 0 ℃ から 20 ℃ に上げるにはどれだけの熱量を室内の空気に供給しなければならないか．空気の性質については前問をみよ．比熱は定数とする．

【解】（ｉ） 等積加熱の場合，0 ℃，1 atm，体積 27 m³ の空気の質量 M は密度 ρ = 0.00129 g/cm³ から

$$M = 0.00129 \times 27 \times 10^6 = 3.48 \times 10^4\ \mathrm{g}$$

この空気の定積熱容量 C_V は定積比熱

$$c_v = c_p/\gamma = 0.238/1.41 = 0.169 \ \mathrm{cal/(g\,deg)}$$

から

$$C_V = Mc_v = 0.169 \times 3.48 \times 10^4 = 5.88 \times 10^3 \ \mathrm{cal/deg}$$

熱容量を定数とみると，等積過程で温度を T_1 から T_2 まで上げるに要する熱量 Q_V は

$$Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V\, dT = (T_2 - T_1)C_V = 20 \times 5.88 \times 10^3 = 1.176 \times 10^5 \ \mathrm{cal}$$

で与えられる．

（ii） 等圧加熱の場合には，C_V の代りに等圧熱容量

$$C_p = Mc_p = \gamma C_V = 1.41 \times 5.88 \times 10^3 = 8.29 \times 10^3 \ \mathrm{cal/deg}$$

を使えばよいから，求める熱量は

$$Q_p = (T_2 - T_1)C_p = 20 \times 8.29 \times 10^3 = 1.658 \times 10^5 \ \mathrm{cal}$$

となる．

（iii） 加熱がゆるやかであるから，室内の圧力は常に 1 atm に保たれるとしてよい．圧力 p 一定の条件のもとに加熱すると，温度 T のとき体積 V 一定の室内に残る空気の質量 $M(T)$ は，状態方程式 $pV = RTM/m$（m は空気の平均分子量）から $M(T)T = pVm/R = \mathrm{const.}$ で定まる．温度 T_1 のとき室内にあった空気の質量を M_1 とすると，$M(T) = M_1T_1/T$ となる．質量 $M(T)$ の空気が圧力一定のもとで加熱されるのであるから，その熱容量は $M(T)c_p$，したがって温度を T_2 まで上げるに必要な熱量は

$$Q = \int_{T_1}^{T_2} M(T)c_p\, dT = c_pM_1T_1\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = c_pM_1T_1 \log\frac{T_2}{T_1}$$

となる．$T_1 = 0\ ^\circ\mathrm{C} = 273\ \mathrm{K}$，$T_2 = 20\ ^\circ\mathrm{C} = 293\ \mathrm{K}$ とすると，M_1c_p は上に計算した $C_p = 8.29 \times 10^3\ \mathrm{cal/deg}$ にほかならないから，

$$Q = 8.29 \times 10^3 \times 273 \times \log(293/273) = 2.26 \times 10^6 \times 0.0706 = 1.596 \times 10^5 \ \mathrm{cal}$$

を得る．

【6】 理想気体の準静的断熱過程において $pV^\gamma = \mathrm{const.}$（**Poisson の式**）なる関係が成り立つことを示し，(p_1, V_1, T_1) から (p_2, V_2, T_2) への準静的断熱過程において気体が外部に対してなす仕事 W を求めよ．ただし，比熱は一定とする．

【解】 理想気体の準静的過程に対する第 1 法則の式（例題［3］の（1））$d'Q = C_V\, dT + p\, dV$ に状態方程式 $pV = nRT$ を入れれば断熱条件 $d'Q = 0$ は

$$C_V(dT/T) + nR\,(dV/V) = 0 \qquad (1)$$

となる．Mayer の関係（例題［3］）により，$C_p = C_V + nR$（n mol について）．（1）を積分して，$C_V \log T + (C_p - C_V) \log V = \mathrm{const.}$　$C_p/C_V = \gamma$ とおき

$$TV^{\gamma-1} = \mathrm{const.} \qquad (2\mathrm{a})$$

したがって

$$pV^\gamma = \mathrm{const.} \qquad (2\mathrm{b})$$

（$pV = nRT$ から $(dp/p) + (dV/V) = (dT/T)$，これを（1）に入れて dT/T を消去すれば $(dp/p) + \gamma(dV/V) = 0$，これから（2 b）を出してもよい）．

断熱線にそって V_1 から V_2 まで体積を変えるとき，気体が外部に対してなす仕事 W は

$$W = -A = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = \int_{V_1}^{V_2} p_1 V_1{}^{\gamma} \frac{dV}{V^{\gamma}} \qquad (\because \quad pV^{\gamma} = p_1 V_1{}^{\gamma})$$

$$= \frac{p_1 V_1{}^{\gamma}}{\gamma - 1}\,(V_1{}^{1-\gamma} - V_2{}^{1-\gamma}) = \frac{1}{\gamma - 1}\,(p_1 V_1 - p_2 V_2) \tag{3}$$

$$= \frac{nR}{\gamma - 1}\,(T_1 - T_2) = C_V\,(T_1 - T_2) \tag{4}$$

$$(\because \quad C_V(\gamma - 1) = C_p - C_V = nR)$$

断熱膨張（$V_2 > V_1$）では $T_1 > T_2$, 気体は仕事をなし，内部エネルギーは減少する．当然，温度は下がる（第3章 例題［5］参照）．

【7】 断熱圧縮率 $\kappa_{\mathrm{ad}} = -\dfrac{1}{v}\left(\dfrac{\partial v}{\partial p}\right)_{\mathrm{ad}}$ と，等温圧縮率 $\kappa_T = -\dfrac{1}{v}\left(\dfrac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ との間には

$$\kappa_{\mathrm{ad}} = \frac{c_v}{c_p}\,\kappa_T$$

なる関係が成り立つことを示せ．ここに c_v, c_p はそれぞれ定積，定圧比熱である．

【解】 断熱，または等温圧縮率はもちろん準静的断熱圧縮，または準静的等温圧縮に対する圧縮率である．断熱過程に対する条件式 $du + p\,dv = 0$（以下 単位質量の物質について論ずる）は内部エネルギー u を p, v の関数とみれば

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v dp + \left\{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p\right\} dv = 0$$

と書けるから

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\mathrm{ad}} = -\left\{p + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p\right\} \Big/ \left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v \tag{1}$$

ところで，$u(T(p, v), v)$ とみて

$$\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v = c_v \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v \tag{2}$$

また，$u(T(p, v), p)$ とみて

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p$$

ゆえに，

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_p + p = \left[\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\right] \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p = c_p \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \tag{3}$$

ただし，ここに $c_p = \left(\dfrac{\partial u}{\partial T}\right)_p + p\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ を用いた．（2），（3）を（1）に入れると

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\mathrm{ad}} = -\frac{c_p}{c_v}\frac{(\partial T/\partial v)_p}{(\partial T/\partial p)_v} \tag{4}$$

ここで，

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p dv + \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v dp$$

から得られる式（(1.23) の応用）$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{(\partial T/\partial v)_p}{(\partial T/\partial p)_v}$ を用いれば，（4）は

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_{\mathrm{ad}} = \frac{c_p}{c_v}\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \qquad (5)$$

を与える．問題はこれを圧縮率に書き直しただけである．(別解：　第2章 問題［14］参照.)

(注)　$c_p/c_v > 1$ であるから（5）により，$(\partial p/\partial v)_{\mathrm{ad}} > (\partial p/\partial v)_T$，すなわち，$p$-$v$ 平面で，一点 (p, v) において断熱線は等温線よりも常に勾配が大きい．

【8】　van der Waals の状態方程式 $(p + an^2/V^2)(V - bn) = nRT$（$n$ はモル数，また $a > 0, b > 0$）にしたがう気体の臨界状態での圧力 p_c，体積 V_c，温度 T_c を定めよ．p_c, V_c, T_c を単位にとった圧力 $\mathfrak{p} = p/p_c$，体積 $\mathfrak{v} = V/V_c$，温度 $\mathfrak{t} = T/T_c$ によって状態方程式を書き直せ．この対応状態の法則による表現を使って，$\mathfrak{p}$-$\mathfrak{v}$ 平面における等温線のグラフを描き，また $(\partial\mathfrak{p}/\partial\mathfrak{v})_{\mathfrak{t}} = 0$ となる点の軌跡および $(\partial(\mathfrak{p}\mathfrak{v})/\partial\mathfrak{p})_{\mathfrak{t}} = 0$ となる点の軌跡（Boyle 曲線）を書き入れよ．

(注)　van der Waals の式から T 一定として p-V のグラフを描くと，1-7図に見るように，低温度では極大極小をもつが，高温度では単調な曲線となる．この二つの型に分つ温度が臨界温度 T_c である．臨界状態（臨界点）は $T = T_c$ の p-V 曲線上で $(\partial p/\partial V)_T = 0$ となる点である．

【解】　臨界点を定める条件は与えられた状態方程式自身

$$p = \frac{nRT}{V - bn} - \frac{an^2}{V^2} \qquad (1)$$

および

$$(\partial p/\partial V)_T = 0, \qquad (\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$$

の3式である．

$(\partial p/\partial V)_T = 0$ を作ると　　$RT/(V - bn)^2 = 2an/V^3$　　(2)

$(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$ を作ると　　$RT/(V - bn)^3 = 3an/V^4$　　(3)

（2）と（3）とから $V - bn = 2V/3$，ゆえに $V = 3bn$ となる．これを（2）に入れると，$RT = 8a/(27b)$．これらを（1）に代入して，$p = a/(27b^2)$ が得られる．これらが臨界点を定める p, V, T の値であるから，

$$p_c = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}, \quad V_c = 3nb, \qquad T_c = \frac{8}{27}\frac{a}{Rb} \qquad (4)$$

$p = p_c\mathfrak{p}$, $V = V_c\mathfrak{v}$, $T = T_c\mathfrak{t}$ を（1）に代入すると，両辺を p_c で割って，

$$\mathfrak{p} = nRT_c\mathfrak{t}/(p_c V_c\mathfrak{v} - p_c bn) - an^2/(p_c V_c^2\mathfrak{v}^2)$$

（4）の値を入れると求める表現が得られる：

$$\mathfrak{p} = \frac{8\mathfrak{t}}{3\mathfrak{v} - 1} - \frac{3}{\mathfrak{v}^2} \qquad \text{または} \qquad \left(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)(3\mathfrak{v} - 1) = 8\mathfrak{t} \qquad (5)$$

この形に書くと物質定数 a, b は表面に現れないから，すべての物質は（van der Waals 方程

式で表せる限り)，$\mathfrak{p}, \mathfrak{v}, t$ の値が（すなわち，それぞれの物質に特有な V_c, T_c, p_c を単位として体積，圧力，温度を測って）等しいとき，同一の状態にあると見なせることがわかる．これを**対応状態の法則**が成り立つという．

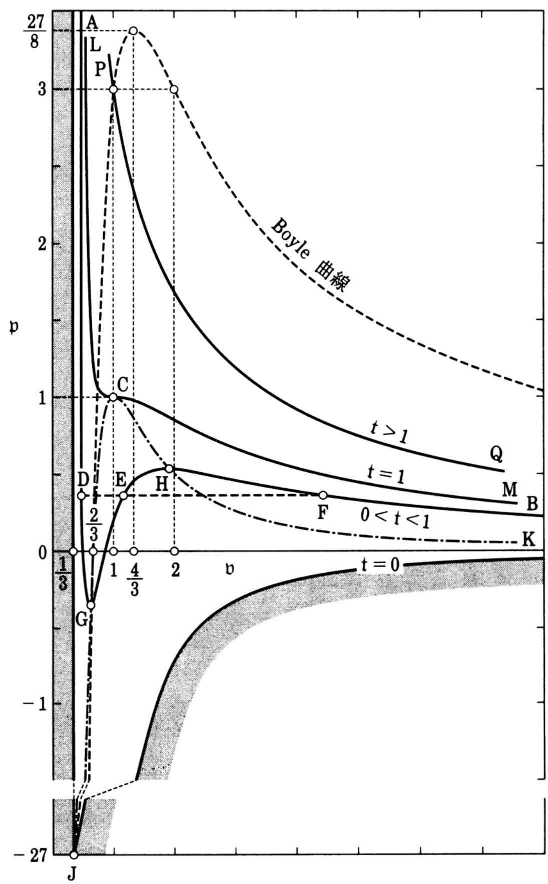
$\mathfrak{p}$-$\mathfrak{v}$ 面上で等温線 $t=\text{const.}$ を追跡するには次の点に注意する．まず $\mathfrak{p}<0$ を与える領域 $\mathfrak{v}<1/3$，および $\mathfrak{p}<-3/\mathfrak{v}^2$ は除いてよい．$\mathfrak{v}\gg 1/3$ と $\mathfrak{v}\gg 9/(8t)$ が満たされると（5）から $\mathfrak{p}\mathfrak{v}\cong 8t/3$．これは $\mathfrak{v}$ が十分大きいと理想気体と一致することを示す．$\mathfrak{v}\to 1/3$ では $\mathfrak{p}\to+\infty$ となる．$\mathfrak{v}$ を与えると $\mathfrak{p}$ の値が一つ定まるが，（5）を $3\mathfrak{p}\mathfrak{v}^3-(8t+\mathfrak{p})\mathfrak{v}^2+9\mathfrak{v}-3=0$ の形に書いてみるとわかるように，一つの $\mathfrak{p}$ には3個の $\mathfrak{v}$ の実数値または1個の実数値が対応している．3個の $\mathfrak{v}$ の値がある場合，これらを $\mathfrak{v}_D\leqq\mathfrak{v}_E\leqq\mathfrak{v}_F$ としよう．（5）から得られる $(\partial\mathfrak{p}/\partial\mathfrak{v})_t=-24t/(3\mathfrak{v}-1)^2+6/\mathfrak{v}^3$ の値を考えると，$\mathfrak{v}\cong 1/3$ および $\mathfrak{v}\to+\infty$ では第1項の寄与が大きく，$(\partial\mathfrak{p}/\partial\mathfrak{v})_t<0$ となる．したがって，$\mathfrak{v}=\mathfrak{v}_D$ および $\mathfrak{v}=\mathfrak{v}_F$ で $(\partial\mathfrak{p}/\partial\mathfrak{v})_t<0$，$\mathfrak{v}=\mathfrak{v}_E$ で $(\partial\mathfrak{p}/\partial\mathfrak{v})_t>0$ でなければならない．（5）の $\mathfrak{p}$ は2個の単調な連続関数の差であるから，等温線は $\mathfrak{v}_D$ と $\mathfrak{v}_E$，および $\mathfrak{v}_E$ と $\mathfrak{v}_F$ の間で極小および極大を一つずつもつ．それらの $\mathfrak{v}$ の値を $\mathfrak{v}_G, \mathfrak{v}_H$ としよう，$\mathfrak{v}_G, \mathfrak{v}_H$ は $(\partial\mathfrak{p}/\partial\mathfrak{v})_t=0$，すなわち，

$$4t=(3\mathfrak{v}-1)^2/\mathfrak{v}^3 \qquad (6)$$

から定まる．対応する圧力 $\mathfrak{p}$ の値 $\mathfrak{p}_G, \mathfrak{p}_H$ は $\mathfrak{v}_G$，$\mathfrak{v}_H$ を（5）に代入して計算すればよい．さて t の値を変えると極大点 $(\mathfrak{v}_H, \mathfrak{p}_H)$ および極小点 $(\mathfrak{v}_G, \mathfrak{p}_G)$ は $\mathfrak{p}$-$\mathfrak{v}$ 面内に曲線を描く．この曲線の方程式を得るには（6）と（5）からパラメター t を消去すればよい：

$$\mathfrak{p}=(3\mathfrak{v}-2)/\mathfrak{v}^3 \qquad (7)$$

これは $\mathfrak{v}=1/3$ で $\mathfrak{p}=-27$，$\mathfrak{v}=2/3$ で $\mathfrak{p}=0$，$\mathfrak{v}\to+\infty$ で $\mathfrak{p}\to 3/\mathfrak{v}^2$ となり，$\mathfrak{v}=1$ に極大点 $\mathfrak{p}=1$（臨界点と一致），$\mathfrak{v}=4/3$ に変曲点 $\mathfrak{p}=27/32$ をもつ簡単な曲線である．1-7図の



1-7 図

曲線 JGCHK がこれである．(5)と(7)との交点が等温線(5)の極小点 G，極大点 H にほかならない．(7) の極大点 C ($\mathfrak{v}=1, \mathfrak{p}=1$) は $t=1$ となる等温線 (5) が通過するが，この等温線に対しては G と H とが C で一致し，ここが変曲点になっている．他方，(5) で $\mathfrak{v}$ を固定 (たとえば $\mathfrak{v}=1$ と) して考えると，$\mathfrak{p}$ は t の単調増加関数であるから，$t>1$ では (5) と (7) とは交わらないことがわかる．等温線が極大極小をもつのは $0<t<1$ の場合である．結局，等温線の形は 1-7 図の ADGEHFB ($0<t<1$)，LCM ($t=1$)，PQ ($t>1$) のような形になる．

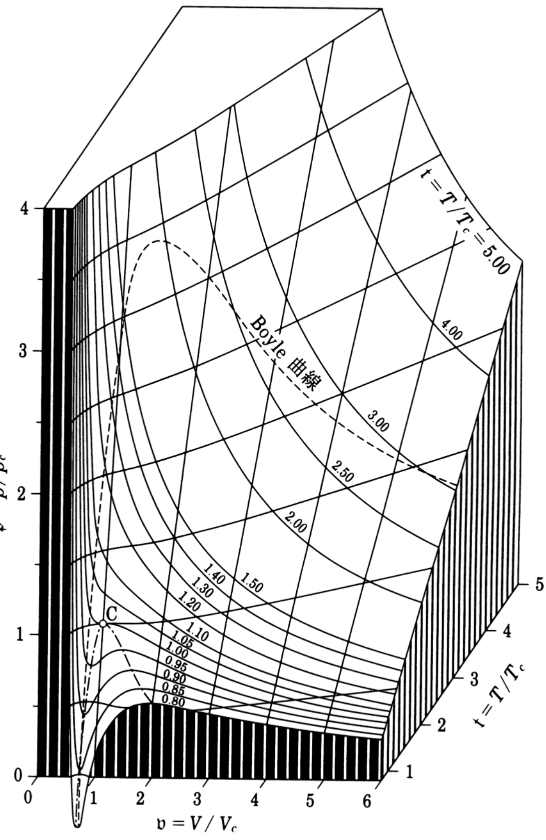
最後に Boyle 曲線を定めよう．(5) から $(\partial(\mathfrak{p}\mathfrak{v})/\partial\mathfrak{v})_t = 3/\mathfrak{v}^2 - 8t/(3\mathfrak{v}-1)^2$ となるから，$8t = 3(3\mathfrak{v}-1)^2/\mathfrak{v}^2$. これを (5) に代入して t を消去し，

$$\mathfrak{p} = 3(3\mathfrak{v}-2)/\mathfrak{v}^2 \qquad (8)$$

これは ($\mathfrak{v}=1/3, \mathfrak{p}=-27$)，($\mathfrak{v}=2/3, \mathfrak{p}=0$)，($\mathfrak{v}=1, \mathfrak{p}=3$) を通り，($\mathfrak{v}=4/3, \mathfrak{p}=27/8$) に極大点をもち，$\mathfrak{v}\to+\infty$ で $\mathfrak{p}\to 9/\mathfrak{v}$ となる．変曲点は ($\mathfrak{v}=2, \mathfrak{p}=3$) にある．

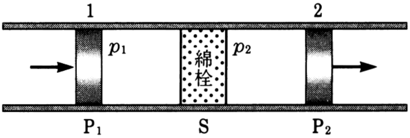
数値を入れて描いたグラフから作ったレリーフを 1-8 図に示す．

(注) $0<t<1$ のとき等温線が $\mathfrak{p}<0$ となる部分をもつことがあるが，この部分は実は準安定 ($(\partial\mathfrak{p}/\partial\mathfrak{v})_t<0$ のとき) か不安定 ($(\partial\mathfrak{p}/\partial\mathfrak{v})_t>0$ のとき) である．van der Waals の状態方程式が成り立つときには気相 ($\mathfrak{p}>0$) と液相との平衡は Maxwell の規則によって定められ，安定な熱平衡状態では $\mathfrak{p}>0$ とならねばならないからである (第4章参照)．



1-8 図

【9】 Joule-Thomson の細孔栓の実験では1-9図のように，綿栓を通し，圧力 p_1 の気体を圧力 p_2 の状態に徐々に押し出す（綿栓は気体が運動エネルギーをもつことを防ぐ）．体積 V_1 の気体が押出され体積 V_2 をもつとすれば，この過程ではエンタルピー $H = U + pV$ が保存されること，またこの際の温度の変化 $T_1 \to T_2$ が，この保存条件で定められることを示せ．



1-9 図

【解】 初めピストン P_2 を綿栓 S に密着させ，ピストン P_1 と S との間の体積 V_1 に圧力 p_1（温度 T_1）の気体を入れ，P_2 の圧力 p_2, P_1 の圧力 p_1 を一定に保ちつつ徐々にピストンを押し，P_1 を S まで，P_2 を S, P_2 間の体積が V_2 になるまで押す．この際，外界から加えられた仕事 A は，

$$A = -\int_{V_1}^{0} p_1\,dV - \int_{0}^{V_2} p_2\,dV = p_1V_1 - p_2V_2$$

第1法則から，

$$U(p_2,\ V_2) - U(p_1,\ V_1) = p_1V_1 - p_2V_2$$

$$\therefore \quad U_1 + p_1V_1 = U_2 + p_2V_2 \qquad \text{すなわち} \qquad H(p_1,\ V_1) = H(p_2,\ V_2) \qquad (1)$$

エンタルピー H を p と T との関数とみれば，**一定質量の気体**について，

$$H(p_1,\ T_1) = H(p_2,\ T_2) \qquad (2)$$

これは p_1, T_1, p_2 が与えられているとき T_2 を定める．

演 習 問 題

〔A〕

【1】 状態方程式が $p = p(T,\ V)$ の形であるとき，定積圧力係数 $\alpha_p = (\partial p/\partial T)_V/p$，定圧膨張係数 $\alpha_V = (\partial V/\partial T)_p/V$，および等温体積弾性率 $k = -(\partial p/\partial V)_T\cdot V$ の間に，$p\alpha_p = k\alpha_V$ なる関係が成り立つことを示せ．

【2】 準静的過程での圧力 p, 体積 V, 温度 T の微小変化 dp, dV, dT の間には $dp = k\left(-\dfrac{dV}{V} + \alpha_V\,dT\right)$ なる関係があることを示せ．

【3】 標準状態での酸素の定圧比熱は $c_p = 0.2203$ cal/(g deg)，定積比熱は $c_v = 0.1578$ cal/(g deg) である．これを理想気体と考えて，熱の仕事当量を計算せよ．

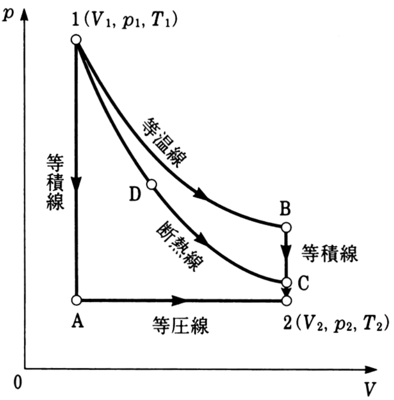
【4】 理想気体 1 mol を 20 ℃ で等温準静的に，20 atm の圧力をもつ状態から 1 atm の圧力をもつ状態まで膨張させる．このとき気体が外界になした仕事は 何 joul か．また，何

cal の熱量を気体に保給せねばならないか．

【5】 理想気体を準静的に断熱圧縮する場合の体積弾性率（断熱体積弾性率）k_{ad} を求めよ．音波の速度 c は $c = \sqrt{dp/d\rho}$ で与えられる（ρ は密度）．これが断熱変化での微分であるとし，1 atm，0 ℃の空気中での音速，およびその温度変化率を計算せよ．

【6】 準静的断熱過程で理想気体を（p_1, V_1, T_1）の状態から（p_2, V_2, T_2）の状態へ移す．この際気体がなす仕事を適当な方法で熱に変え，2 の状態にある気体に体積を一定に保って加えると，気体の温度は，初めの温度 T_1 にもどることを示せ．

【7】 理想気体を（p_1, V_1, T_1）の状態から（p_2, V_2, T_2）の状態へ，右図のような 3 通りの準静的過程（i）1A2，（ii）1B2，（iii）1DC2 で移す．1→2 による内部エネルギーの増加はいくらか．また各過程で外から加えなければならない仕事，および熱を求めよ．ただし比熱は一定とする．

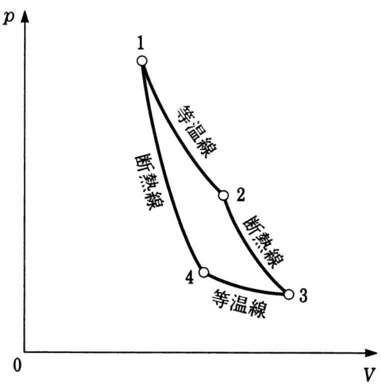


【8】 空気が上昇するとき，理想気体として断熱準静的膨張を行なうものと考え，気温が高度によって低下する割合を求めよ．高さ 1 km について気温の低下はいくらか．

【9】 理想気体に右図のような準静的循環過程（Carnot サイクル）を行なわせる．状態 1 から 2 への移行は温度 T_1 の熱源に接触して等温膨張で，2 から 3 は断熱膨張，3 から 4 は温度 T_2 の熱源に接触して等温圧縮で，4 から 1 は断熱圧縮で行なうものとする．温度 T_1 の熱源から吸収した熱量を Q_1，温度 T_2 の熱源から吸収した熱量を Q_2 とすると

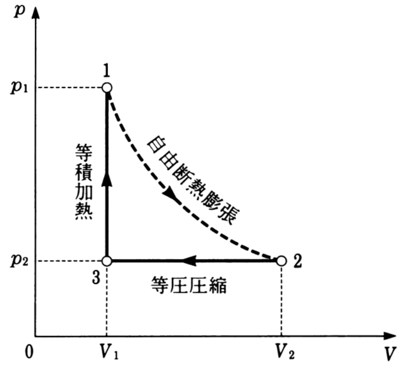
$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 = 0$$

（Clausius の等式）が成り立つことを示せ．ただし比熱は一定であるとせよ．



【10】 理想気体のある過程に対する比熱を c_x とすると，この過程においては $pv^f =$ const．ただし，$f = (c_x - c_p)/(c_x - c_v)$ となることを示せ．p は圧力，v は比容であり，c_p, c_v はそれぞれ定圧比熱，定積比熱で，一定値をもつものとする．

【11】 圧力 p_1, 体積 V_1 をもつ 1 mol の理想気体を体積 V_2 まで自由（断熱）膨張させる．次に圧力を p_2 に保ち，体積が V_1 となるまで準静的に圧縮する．最後に体積を V_1 に保って，圧力が p_1 にもどるまで準静的に加熱する．この循環過程を **Mayer のサイクル**という．このサイクルを利用して，Mayer の関係式を証明せよ．ただしモル比熱は一定とせよ．



【12】 Dieterici の状態方程式

$$p=\frac{nRT}{V-nb}\exp\left(-\frac{na}{RTV}\right)$$

にしたがう気体がある．ここに p は圧力，V は体積，T は絶対温度，n はモル数で，R は気体定数，a, b は物質定数である．臨界点における圧力，体積，温度はそれぞれ

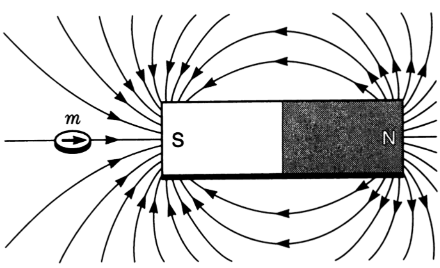
$$p_c=\frac{a}{4e^2b^2}, \qquad V_c=2nb, \qquad T_c=\frac{a}{4Rb}$$

となることを示し，状態方程式を対応状態の法則を示す形に書き改めよ．

【13】 空気を酸素 O_2 と窒素 N_2 との重量比 23：77 での混合気体と考えて空気の定積比熱を計算せよ．ただし，気体酸素および気体窒素の定積比熱は，それぞれ 0.158 cal/(g deg)，0.176 cal/(g deg) である．

〔**B**〕

【14】 右図のように棒状永久磁石の作る磁場内に，初めに磁気モーメントをもたなかった小さな細長い磁性体試料を入れて磁化する．試料の軸を磁石の軸に平行に保って，永久磁石の軸上を，試料を無限遠から永久磁石にゆっくり近づける．試料は磁化によって体積を変えないものとし，また永久磁石の磁極の強さも試料の存在によって変化を受けないとする．試料に磁気モーメント m_1 を生ずるための磁化の仕事は次式で与えられることを示せ：



$$A=\int_0^{m_1} H\,dm$$

ここに H は試料の磁気モーメントが m である位置での磁場の強さである．

【15】 一定の断面積をもち，鉛直に立つ無限に高い空気柱がある．一様な重力場内にある理想気体と仮定して熱容量を計算せよ．

【16】 熱平衡状態で自変状態量として圧力 p, 体積 V, 温度 T のうちの任意の 2 個を選べる閉じた体系がある．その内部エネルギーを U, エンタルピーを $H = U + pV$ とするとき，

（i） 定積熱容量は $C_V = (\partial U/\partial T)_V$，定圧熱容量は $C_p = (\partial H/\partial T)_p$ となること

（ii） $C_p - C_V = \left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left\{p + \left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right\} = -\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left\{p\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T + \left(\dfrac{\partial U}{\partial p}\right)_T\right\}$

（iii） $\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = \left(\dfrac{\partial U}{\partial p}\right)_T + p\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_T$

（iv） $(C_p - C_V)\dfrac{\partial^2 T}{\partial p\,\partial V} + \left(\dfrac{\partial C_p}{\partial p}\right)_V \left(\dfrac{\partial T}{\partial V}\right)_p - \left(\dfrac{\partial C_V}{\partial V}\right)_p \left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_V = 1$

を証明せよ．

（注） （iv）の左辺は実測可能な量ばかりで表されているので，これを実験的に確かめることは熱力学第 1 法則のチェックになる．

【17】 一定値の比熱をもつ理想気体の単位質量当りの内部エネルギー u およびエンタルピー h は，音速 $C = \sqrt{(\partial p/\partial \rho)_{\text{ad}}}$.（$p$ は圧力，ρ は密度，また微分は断熱条件で行う）および定圧比熱と定積比熱の比 $\gamma = c_p/c_v$ を使って，次のように表せることを示せ：

$$u = \frac{C^2}{\gamma(\gamma - 1)} + \text{const.}\,, \qquad h = \frac{C^2}{\gamma - 1} + \text{const.}$$

【18】 一様な常磁性体において磁場 H を一定を保つ過程での熱容量は，磁性体の内部エネルギーを U, 磁気モーメントを I とするとき，次式で与えられることを示せ：

$$C_H = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H - H\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_H$$

ただし，T は磁性体の絶対温度である．磁化による体積変形は無視してよいものとする．

【19】 一様な常磁性体について，磁化 M を一定としたときの熱容量を C_M, 磁場 H を一定とするときの熱容量を C_H と書くと，等温磁化率 χ_T と断熱磁化率 χ_{ad} との間に

$$\chi_{\text{ad}} = \frac{C_M}{C_H}\chi_T$$

の関係があることを示せ．ただし磁性体の体積変化は考えなくてよいものとする．

【20】 熱輻射を作業物質とする Carnot サイクルを考察せよ．ただし熱輻射の内部エネルギー密度 u は，絶対温度を T とすると，Stefan - Boltzmann の法則によって，$u = \sigma T^4$ （$\sigma > 0$ は定数）で，また輻射圧 p は状態方程式 $p = u/3$ で与えられる．

〔C〕

【21】 内部摩擦（粘性）および熱伝導が全く無視されるとすれば，定常的な流体の流れにおいて，エンタルピー密度に運動エネルギー密度を加えたものは保存されることを示せ．ただし重力その他の外力はないものとする．

【22】 300°C，5 atmの過熱水蒸気を適当な噴出口から1 atmの大気中に流し出すときの定常流の流速の上限と最終温度を求めよ．ただし過熱水蒸気を定圧比熱 $c_p = 0.49$ cal/(g deg)，比熱比 $\gamma = 1.33$ の理想気体と見なしてよいものとする．また，熱伝導および重力は無視してよい．

【23】 熱平衡状態が圧力 p と比容 v とによって指定される体系 A, B, C, … がある．熱力学第 0 法則によれば，それぞれの系に特有な関数 $\vartheta_A = f_A(p, v)$ 等が存在し，二つの系（たとえば，A, B）が熱平衡にあるための条件はそれらの関数の値が等しいこと（すなわち，$\vartheta_A = \vartheta_B$）として表されることを示せ（温度の存在定理）．この議論には，互いに熱平衡にある二つの体系の自変数の間には一つの関係式が成り立つ，という経験事実を用いよ．

【24】 例題［1］の問題を一般化し，反磁場の効果，磁場 $\boldsymbol{H}$，磁化 $\boldsymbol{M}$，磁束密度 $\boldsymbol{B}$ が必ずしも一様でない場合を考察せよ（Maxwell 方程式から出発せよ）．

問 題 解 答

【1】 状態方程式から，p, T, V の増分 dp, dT, dV の関係として $dp = (\partial p/\partial T)_V\, dT + (\partial p/\partial V)_T\, dV$ を得る．定義を入れると，$dp = p\alpha_p\, dT - k(dV/V)$．$p = \text{const.}$ に保つ場合の dV と dT の比は，この式で $dp = 0$ とおいて求められる．この比はすなわち $(\partial V/\partial T)_p$ であるから，$(\partial V/\partial T)_p = Vp\alpha_p/k$，∴ $k\alpha_V = p\alpha_p$.

【2】 前問の結果により，$dp = k\alpha_V\, dT - k\,(dV/V) = k\,\{\alpha_V\, dT - (dV/V)\}$.

【3】 例題［4］と同じように，状態方程式と Mayer の関係式とから気体定数を計算し，両者の比をとればよい．酸素の分子量は 32 であるから $m = 32$ g/mol，また，標準状態での 1 mol の体積は 22.4l であるから，標準状態での 1 g の体積は

$$V = 22.4 \times 10^3/32 = 700 \ \text{cm}^3/\text{g}$$

1 atm $= 1.013 \times 10^6$ dyn/cm² であるから，$p = 1$ atm，$T = 273$ K では

$$R/m = pV/T = 1.013 \times 10^6 \times 700/273 = 2.60 \times 10^6 \ \text{erg/(g deg)} = 0.260 \ \text{joul/(g deg)}$$

比熱の差からは　$R/m = c_p - c_v = 0.2203 - 0.1578 = 0.0625$ cal/(g deg).

したがって熱の仕事当量は　$J = 0.260/0.0625 = 4.16$ joul/cal　となる．

【4】 理想気体 1 mol の体積を V とするとき，外界になす仕事は（1.7 a）より $-d'A = p\,dV$．準静的過程であるから，圧力 p は状態方程式 $pV = RT$ で与えられる．絶対温度

T で体積 V_1 をもつ状態から V_2 をもつ状態に膨張するとき，気体が外界になす仕事は，

$$-A = \int_{V_1}^{V_2} p\,dV = RT\int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = RT\log\frac{V_2}{V_1} = RT\log\frac{p_1}{p_2}$$

となる．ここに $p_1 V_1 = RT$，$p_2 V_2 = RT$ を用いた．

$T = 20$ °C $= 293$ K では $\quad RT = 8.31 \times 293 = 2.43 \times 10^3$ joul/mol

$p_1 = 20$ atm, $p_2 = 1$ atm では $\quad \log(p_1/p_2) = \log 20 = 2.30 \times 1.301 = 2.99$

したがって，$RT\log(p_1/p_2) = 2.43 \times 10^3 \times 2.99 = 7.26 \times 10^3$ joul/mol が求める仕事である．

熱量の方は熱力学第1法則 (1.2)：$U_2 - U_1 = Q + A$ を使って定める．熱平衡状態では理想気体 1 mol の内部エネルギー U は温度 T だけの関数となるから，等温準静的過程では内部エネルギーの値は変化しない：$U_2 - U_1 = 0$．したがって，気体に供給すべき熱量は $Q = -A = 7.26 \times 10^3$ joul/mol である．calorie に直すには熱の仕事当量 J で割ればよい：$Q = 7.26 \times 10^3/4.18 = 1.737$ kcal/mol.

【5】 Poisson の式（例題［6］）$pV^\gamma = \text{const.}$ から，$(dp/p) + \gamma\,(dV/V) = 0$．これから

$$k_{\text{ad}} = -V\,(\partial p/\partial V)_{\text{ad}} = \gamma p \qquad (1)$$

音波による圧縮膨張を準静的断熱過程と見なせば（振動数が低ければそう考えてよい）

$$\left(\frac{dp}{d\rho}\right)_{\text{ad}} = -\frac{V}{\rho}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{\text{ad}} \qquad \left(\because \quad \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{dV}{V}\right)$$

$$= k_{\text{ad}}/\rho = \gamma p/\rho \qquad (2)$$

体積 V の中に n mol の気体があれば，分子量を M として $\rho = nM/V$，したがって状態方程式は

$$\frac{p}{\rho} = \frac{RT}{M} \qquad (3)$$

と書かれる．これを（2）に入れると，$c = (\gamma RT/M)^{1/2}$．空気で $\gamma = 1.41$，平均分子量 28.9，$T = 273$ K，$R = 8.31 \times 10^7$ erg/(mol deg^2) を入れると，$c = 3.32 \times 10^4$ cm/s $= 332$ m/s．温度変化率 $dc/dT = c/(2T)$ は $T = 273$ K で 0.607 m/(deg s)．

【6】 断熱過程 $1 \to 2$ では $U_2 - U_1 = A = -W$（W = 気体が外にした仕事）．次に体積一定，したがって，仕事 = 0 の条件で熱量 Q をこれに加えて到達する状態を 3 とし $U_3 = U_2 + Q$, $Q = W$ とすれば，$U_3 = U_2 + W = U_1$. 理想気体では内部エネルギー U は体積によらず，温度のみによる．したがって $T_3 = T_1$.

【7】 内部エネルギー U は仮定により，$U = C_V T + \text{const.}$（$C_V$ = 定数 $= nC_V{}^0$, n = モル数，$C_V{}^0$ = モル比熱）と書かれるから，明らかに $U_2 - U_1 = C_V\,(T_2 - T_1)$.

$$\text{(i)} \quad A_{1\to\text{A}} = 0 \qquad \therefore \quad A(\text{i}) = A_{\text{A}\to 2} = -\int_{V_1}^{V_2} p_2\,dV = -p_2\,(V_2 - V_1) \qquad (1)$$

$$Q_{1\to\text{A}} = \int_{T_1}^{T_\text{A}} C_V\,dT = C_V\,(T_\text{A} - T_1), \qquad Q_{\text{A}\to 2} = \int_{T_\text{A}}^{T_2} C_p\,dT = C_p\,(T_2 - T_\text{A})$$

一方，T_A は $p_2 V_1 = nRT_\text{A}$ で決まるから，Mayer の関係式 $C_p = C_V + nR$（例題［3］）を用い，

$$
\begin{aligned}
Q(\mathrm{i}) &= Q_{1\to \mathrm{A}} + Q_{\mathrm{A}\to 2} \\
&= C_p T_2 - C_V T_1 - (C_p - C_V) T_\mathrm{A} \\
&= C_p T_2 - C_V T_1 - p_2 V_1 \\
&= C_V (T_2 - T_1) + p_2 (V_2 - V_1)
\end{aligned}
\tag{2}
$$

（ii）　B → 2 では仕事はないから

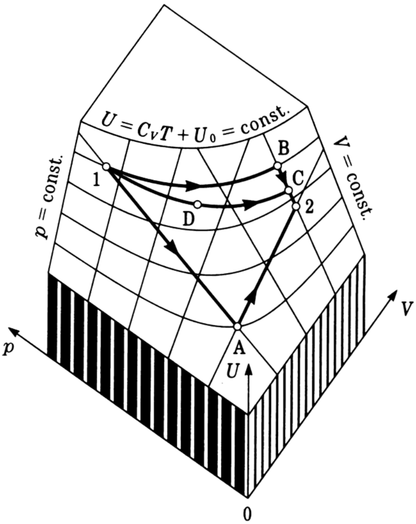
$$
\begin{aligned}
A(\mathrm{ii}) = A_{1\to \mathrm{B}} &= -\int_{V_1}^{V_2} nRT_1 \frac{dV}{V} \\
&= nRT_1 \log \frac{V_1}{V_2}
\end{aligned}
\tag{3}
$$

吸収する熱量は 1 → B では $d'Q = p\,dV$（T 一定 だから U 一定），ゆえに

$$
\begin{aligned}
Q_{1\to \mathrm{B}} &= \int_1^{\mathrm{B}} p\,dV \\
&= -A_{1\to \mathrm{B}} = -nRT_1 \log \frac{V_1}{V_2}
\end{aligned}
$$

また

$$
Q_{\mathrm{B}\to 2} = \int_{T_1}^{T_2} C_V\,dT = C_V (T_2 - T_1)
$$



1 - 10 図

$$
\therefore\quad Q(\mathrm{ii}) = C_V (T_2 - T_1) + nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1} \tag{4}
$$

（iii）　C → 2 では仕事はない．1 → C の断熱過程の仕事は例題［６］のように計算されるから，

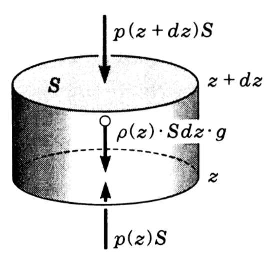
$$
A(\mathrm{iii}) = A_{1\to \mathrm{C}} = C_V (T_\mathrm{C} - T_1) = -C_V T_1 \left\{1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right\} \tag{5}
$$

1 → C では熱を受取らないから

$$
Q(\mathrm{iii}) = Q_{\mathrm{C}\to 2} = \int_{T_\mathrm{C}}^{T_2} C_V\,dT = C_V (T_2 - T_\mathrm{C}) = C_V \left\{T_2 - T_1\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\gamma-1}\right\} \tag{6}
$$

以上いずれの場合にも，$A + Q((1)+(2),\ (3)+(4),\ (5)+(6))$ は $C_V (T_2 - T_1)$ に等しい．

【８】　まず熱平衡状態にある大気の圧力 p が高度 z によってどう変るかを定める必要がある．これは熱平衡が力のつりあいを含むことから定められる．高度 $z, z+dz$ に底面積 S をもつ柱状体に含まれる空気を考える．上面，下面にはたらく力はそれぞれ $-p(z+dz)S$，$p(z)S$ である．柱体内の空気にはたらく重力は，空気の密度を $\rho(z)$ として $-\rho(z)\cdot S\,dz\cdot g$ に等しい．g は重力の加速度である．これらの三つの力のつりあい $-p(z+dz)S + p(z)S - p(z)S\,dz\cdot g = 0$ から $dp(z)/dz = -p(z)g$ を得る．空気の平均分子量を m とすると，$m/\rho(z)$ が空気 1 mol の体積を与えるから，状態方程式（1.11）は $p(z)\cdot m/\rho(z) = R\,T(z)$ と書ける．これか



ら $\rho(z)$ を $p(z)$ で表して，$dp(z)/dz = -mg\ p(z)/\{R\ T(z)\}$ を得る．

断熱準静的膨張の条件式は，例題［6］の（1）であるが，$pV = nRT$ から $(dp/p) + (dV/V) = (dT/T)$ であるから，dV/V を消去して，$dT/T = (\gamma - 1)dp/(\gamma p)$ を得る．これは $(\partial T/\partial p)_{\rm ad} = (\gamma - 1)T/(\gamma p)$ を与える．気温 $T(z)$ の z 依存性はこの条件によって圧力 $p(z)$ の z 依存性を通じて定まると考えるのであるから，

$$\frac{dT(z)}{dz} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{\rm ad} \cdot \frac{dp(z)}{dz} = \left[\frac{(\gamma - 1)T(z)}{\gamma p(z)}\right] \cdot \left[-\frac{mg\ p(z)}{RT(z)}\right] = -\frac{(\gamma - 1)mg}{\gamma R}$$

これが求める気温低下の割合である．

空気に対しては，例題［4］の解に与えたように，$\gamma = 1.41$, $m = 29$ g/mol であるから，$g = 980$ cm/s² として，

$$\frac{(\gamma - 1)mg}{\gamma R} = \frac{0.41 \times 29 \times 980}{1.41 \times 8.3 \times 10^7} = 1.00 \times 10^{-4}\ \text{deg/cm} = 10.0\ \text{deg/km}$$

すなわち 1 km 上昇するごとに 10 °C の低下があることになる．

（注） 大気中の対流圏では絶えず空気の上昇下降があり，しかも空気の熱伝導率が十分小さいので，空気はそのとき断熱的に変化を受けるとみてよい．しかし空気中に含まれている水蒸気の凝結などのため，実際の気温低下率は 1 km ごとに 6 °C の割合となることが知られている．

【9】 理想気体だから等温過程では内部エネルギーの変化はなく，吸収される熱量は気体が外部になす仕事 $\int p\,dV$ に等しい．したがって 1 → 2 では

$$Q_1 = \int_{V_1}^{V_2} nRT_1 \frac{dV}{V} = nRT_1 \log \frac{V_2}{V_1} \tag{1}$$

ただし n mol の気体を考えた．同様に，3 → 4 の過程では

$$Q_2 = \int_{V_3}^{V_4} nRT_2 \frac{dV}{V} = nRT_2 \log \frac{V_4}{V_3} \tag{2}$$

図のような場合，$V_2 > V_1$, $V_3 > V_4$ だから $Q_1 > 0, Q_2 < 0$ である．一方，2 → 3，4 → 1 の断熱過程に対しては

$$T_1 V_2^{\gamma-1} = T_2 V_3^{\gamma-1}, \qquad T_2 V_4^{\gamma-1} = T_1 V_1^{\gamma-1} \tag{3}$$

が成り立つ（Poisson の式 $pV^\gamma = \text{const.}$ または $TV^{\gamma-1} = \text{const.}$ 例題［6］を見よ）．(3) の二つの式から $(V_2/V_1)^{\gamma-1} = (V_3/V_4)^{\gamma-1}$．すなわち $V_2/V_1 = V_3/V_4$, ゆえに (1)，(2) から

$$Q_1/T_1 = -Q_2/T_2$$

【10】 題意により，その過程で吸収される熱量 $d'Q$ は $C_x\,dT$ であるから

$$C_x\,dT \equiv d'Q = C_V\,dT + p\,dV = C_V\,dT + (C_p - C_V)T\,dV/V$$

ここに $p = nRT/V$, $C_p - C_V = nR$ を用いた．これから

$$(C_x - C_V)\frac{dT}{T} = (C_p - C_V)\frac{dV}{V}$$

$dT/T = dp/p + dV/V$ によって dT/T を消去すれば

$$(C_x - C_V)\frac{dp}{p} = (C_p - C_x)\frac{dV}{V}$$

ゆえに $f = (C_x - C_p)/(C_x - C_V)$ とおき，$\log p + f \log V = \text{const.}$ すなわち $pV^f = \text{const.}$

【11】 始めの状態 1 および終りの状態 2 は熱平衡状態であっても，自由膨張は準静的過程ではないから，途中では仕事の式は $d'A = -p\,dV$ として気体の状態方程式から定まる圧力 p を使ってはいけない．外圧 $p^{(e)}$ の入っている式 $d'A = -p^{(e)}dV$ にもどるべきである（外圧が気体の表面で一様でなければ，さらに複雑な式を使う必要がある）．自由膨張では気体は外部の抵抗なしに，すなわち $p^{(e)} = 0$ の下に膨張する．したがって自由膨張では気体は仕事を受けない：$A_{1\to2} = 0$．熱量をも受取らない $Q_{1\to2} = 0$ とするから，気体の内部エネルギー U は不変である．理想気体の内部エネルギーは温度だけの関数であるから，状態 1 での温度を T_1, 2 でのものを T_2 とすると，$U(T_1) = U(T_2)$ から $T_1 = T_2$ がでる．

状態 2 から準静的等圧圧縮した状態を 3 とすると，過程 2 → 3 で気体の受ける仕事は

$$A_{2\to3} = -\int_{V_2}^{V_1} p_2\,dV = p_2(V_2 - V_1)$$

この間に気体の温度は T_2 から T_3 まで変るから，圧力を p_2 に保つためには準静的に加熱（冷却）しなければならない．気体の吸収（放出）する熱量は，定圧モル比熱を C_p として，

$$Q_{2\to3} = \int_{T_2}^{T_3} C_p\,dT = C_p(T_3 - T_2) \quad （これは負である）$$

である．準静的等積加熱過程 3 → 1 では仕事は $A_{3\to1} = 0$．吸収した熱量は，定積モル比熱を C_V と書くと，

$$Q_{3\to1} = \int_{T_3}^{T_1} C_V\,dT = C_V(T_1 - T_3)$$

さて循環過程では熱力学第 1 法則により，吸収した熱量と受取った仕事との総和はゼロでなければならないから，

$$Q_{1\to2} + Q_{2\to3} + Q_{3\to1} + A_{1\to2} + A_{2\to3} + A_{3\to1} = 0$$

$$\therefore \quad (C_p - C_V)(T_3 - T_1) + p_2(V_2 - V_1) = 0 \qquad (1)$$

理想気体 1 mol の状態方程式 $pV = RT$ から，

$$p_2 V_2 = RT_1 \qquad および \qquad p_2 V_1 = RT_3$$

したがって $p_2(V_2 - V_1) = R(T_1 - T_3)$．これを（1）に代入すればよい．

【12】 臨界状態はもとの状態方程式と，$(\partial p/\partial V)_T = 0$，$(\partial^2 p/\partial V^2)_T = 0$ との三つの式を同時に満たす p, T, V をもつ状態である．まず

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = p\left[-\frac{1}{V - nb} + \frac{na}{RTV^2}\right]$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = p\left[-\frac{1}{V - nb} + \frac{na}{RTV^2}\right]^2 + p\left[\frac{1}{(V - nb)^2} - \frac{2na}{RTV^3}\right]$$

であるから，

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \quad より \qquad \frac{V^2}{V - nb} = \frac{na}{RT} \qquad (1)$$

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_T = 0 \quad より \qquad \frac{V^3}{(V - nb)^2} = \frac{2na}{RT} \qquad (2)$$

を得る．したがって V_c を決める式は，これら二つの式を辺々割算をして $V/(V - nb) = 2$ である．ゆえに $V_c = 2nb$．これを（1）に入れて T_c が求まる：$T_c = na(V_c - nb)/(RV_c^2) = a/(4Rb)$．$p_c$ を求めるには状態方程式に V_c, T_c の値を代入すればよい：

$$p_c = \left[\frac{nRT_c}{V_c - nb}\right] \exp\left[-\frac{na}{RT_cV_c}\right] = \frac{a}{4b^2e^2}$$

「対応状態」の表現を得るには，換算された圧力 $\mathfrak{p} = p/p_c$, 体積 $\mathfrak{v} = V/V_c$, 温度 $\mathfrak{t} = T/T_c$ を導入する．$\mathfrak{p} = [nRT_c\mathfrak{t}/\{p_cV_c\ (\mathfrak{v} - nb/V_c)\}] \exp[-na/(RT_cV_c\mathfrak{t}\mathfrak{v})]$ に $nRT_c/(p_cV_c) = e^2/2$, $nb/V_c = 1/2$, $na/(RT_cV_c) = 2$ を代入すると，

$$\mathfrak{p} = \frac{\mathfrak{t}e^2/2}{\mathfrak{v} - 1/2} \exp\left(-\frac{2}{\mathfrak{t}\mathfrak{v}}\right)$$

【13】 定積比熱が c_{vi} で与えられる理想気体 $i = 1, 2, \cdots$ を質量 M_i ずつ混合したとき，化学反応が起こらないとすると，内部エネルギーは（1.15）により各成分気体のものの和となるから，混合気体の全質量を $M = \sum_i M_i$ として，

$$M\,du = \sum_i M_i c_{vi}\,dT$$

したがって混合気体の定積比熱は

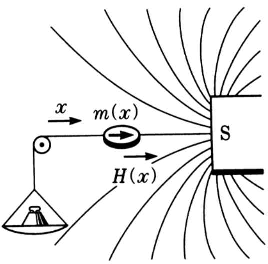
$$c_v = \frac{du}{dT} = \sum_i \frac{M_i c_{vi}}{M}$$

で与えられる．問題の場合には

$$c_v = 0.23 \times 0.158 + 0.77 \times 0.176 = 0.036 + 0.136 = 0.172\ \text{cal/(g deg)}$$

となる．

【14】 右図のように永久磁石の軸を x 軸にとり，その正の向きは永久磁石の作る磁場 H_S 方向と一致させる．磁場 $H_S(x)$ は $x = -\infty$ で 0 となり，x が増すにしたがって単調に増大する．磁性体は x 軸上を $-\infty$ から，磁気モーメント m が m_1 となる点 x_1 まで移動される．その際，磁性体は細長く，その軸を x 軸方向に保たれているから，磁気モーメントは x 軸の方向を向いているとしてよい．反磁場は無視できるとすれば，磁化を生ずる磁場 H は H_S に等しい．したがって m も x の関数と見なすことができる．磁性体は小さいから，磁気モーメント $m(x)$ をもつ磁気双極子と考えると，位置 x で永久磁石から引かれる力は次式で与えられる：



$$K(x) = m(x)\,\frac{dH(x)}{dx} \tag{1}$$

磁性体を $x = -\infty$ から $x = x_1$ までゆっくり移動するためには，$-K(x)$ よりわずかに弱い力を別に加えて磁性体を保持しなければならない．そのために外界から磁性体と永久磁石とから成る体系に加えねばならない仕事は

$$A_1 = -\int_{-\infty}^{x_1} K(x)\ dx = -\int_{-\infty}^{x_1} m(x)\,\frac{dH(x)}{dx}\ dx \quad \left[= -\int_0^{H(x_1)} m\ dH\right] \tag{2}$$

この仕事がすべて磁化のエネルギーとして磁性体内に貯えられるわけではない．磁気モーメント $m(x_1) = m_1$ の磁気双極子は磁場 $H(x_1)$ 内に置かれると $-m_1H(x_1)$ の位置エネルギー（磁気双極子と永久磁石との相互作用のエネルギー）をもつからである．これを差引くに

は，次の仮想的な過程を考えればよい．磁性体の磁化を固定して（制動操作），磁性体を再び $x = x_1$ から $x = -\infty$ まで移動し，永久磁石の磁場外にとり出す．この過程では磁性体は永久磁石に引かれる力

$$K'(x) = m_1 \frac{dH(x)}{dx} \tag{3}$$

に逆らって移動するから，外界は次の $-A_2$ の仕事を回収する：

$$A_2 = -\int_{x_1}^{-\infty} K'(x)\,dx = m_1 \int_{-\infty}^{x_1} \frac{dH(x)}{dx}\,dx = m_1\ H(x_1) = \int_{-\infty}^{x_1} \frac{d\{m(x)\ H(x)\}}{dx}\,dx \tag{4}$$

ゆえに磁性体を磁化するために使われた正味の仕事は

$$A_1 + A_2 = \int_{-\infty}^{x_1} H(x) \frac{dm(x)}{dx}\,dx = \int_0^{m_1} H\ dm \tag{5}$$

（注） もし，磁場と考える磁性体との**相互作用のエネルギー**を，考える体系のエネルギーの一部に取込むことにすれば，$d'\Phi = -m\,dH$ を微小仕事と考えることができる．しばしばこの表式が用いられるが，それと $dU = H\,dm$ の相違に注意せよ．どちらをとっても，途中で混同を起こさなければ正しい結果を得ることができる．考える系として，どれだけのものをとるのか，ということは簡単な話ならば間違いはないが，やや複雑になると案外混乱しやすい．注意すべきことである．

【15】 空気の密度 ρ は高度 z とともに変るから，空気柱は一様な体系ではない．しかし熱平衡状態では温度 T は一様である．すなわち z には依存しない．一様でない体系のエネルギーは，それぞれが一様と見なせる多くの部分系に分割して考えたとき，部分系同士の相互作用が十分弱いならば，部分系のエネルギーを加え合わせて得られる．高度が z と $z + dz$ との間にある気柱は一様と見なせ，内部エネルギー $\rho(z)S\,dz \cdot u(T)$ および位置エネルギー $\rho(z)S\,dz \cdot gz$ をもつ．ただし S は気柱の断面積，$u(T)$ は理想気体と考えた空気の単位質量当りの内部エネルギー，g は重力の加速度である．z と $z + dz$ との間の部分はエネルギー $S\{u(T) + gz\}\,\rho(z)\,dz$ をもつから，$z = 0$ から $z = +\infty$ までの気柱全体のエネルギーは $E(T) = S\int_0^\infty \{u(T) + gz\}\,\rho(z)\,dz$ で与えられる．

密度 ρ の高度依存性は，問題［8］の解に与えた式 $dp(z)/dz = -\rho(z)\ g$ によって定まる．状態方程式 $p(z) = RT\rho(z)/m$ によって圧力 $p(z)$ を消去すると，$d\rho(z)/dz = -\rho(z) \times mg/(RT)$．積分して，$\log \rho(z) = -mgz/(RT) + \text{const.}$，または

$$\rho(z) = \rho(0) \exp\left[-\frac{mgz}{RT}\right]$$

を得る．地表 $z = 0$ での密度 $\rho(0)$ の代りに，気柱の全質量

$$M = \int_0^\infty \rho(z)\,dz\,S = \rho(0)\,S\int_0^\infty \exp\left[-\frac{mgz}{RT}\right]dz = \rho(0)\ \frac{SRT}{mg}$$

を使う方が便利である：$S\,\rho(z) = \{Mmg/(RT)\} \exp[-mgz/(RT)]$.

このS $\rho(z)$ を使うと，気柱のエネルギーは

$$E(T)=\int_0^\infty\{u(T)+gz\}\ \frac{Mmg}{RT}\exp\left[-\frac{mgz}{RT}\right]dz$$
$$=M\int_0^\infty\left\{u(T)+\frac{RT\xi}{m}\right\}\exp(-\xi)\,d\xi$$
$$=M\left[u(T)+\frac{RT}{m}\int_0^\infty \xi\, e^{-\xi}\,d\xi\right]=M\left[u(T)+\frac{RT}{m}\right]$$

となる．これは温度だけの関数で，熱容量は

$$C=\frac{dE(T)}{dT}=M\left(\frac{du}{dT}+\frac{R}{m}\right)=M\left(c_v+\frac{R}{m}\right)$$

で与えられる．Mayer の関係式 $c_p=c_v+R/m$ を使えば $C=Mc_p$ となる．

【16】 熱力学第１法則から $d'Q=dU+p\,dV$ が準静的過程で体系の受けとる熱量を与える．内部エネルギー U を T，V の関数とみると，$dU=(\partial U/\partial T)_V\,dT+(\partial U/\partial V)_T\,dV$ であるから，

$$d'Q=(\partial U/\partial T)_V\,dT+\{(\partial U/\partial V)_T+p\}\,dV \qquad (1)$$

と書ける．エンタルピー $H=U+pV$ については $dH=dU+p\,dV+V\,dp$ であるから，$dU+p\,dV=dH-V\,dp$．したがって $d'Q=dH-V\,dp$ と書いてもよい．この場合は H を T,p の関数とみるのが都合がよい：$dH=(\partial H/\partial T)_p\,dT+(\partial H/\partial p)_T\,dp$．ゆえに熱量の式は次の形に書ける：

$$d'Q=(\partial H/\partial T)_p\,dT+\{(\partial H/\partial p)_T-V\}\,dp \qquad (2)$$

(i) 等積過程の熱容量は $dV=0$ としたときの $d'Q/dT$ であるから，(1) より $C_V=(\partial U/\partial T)_V$．等圧過程では $dp=0$ として，(2) より $C_p=(\partial H/\partial T)_p$ を得る．

(ii) 例題［2］の解に示したように，(1) から定圧熱容量を求めるには，V を状態方程式によって p,T の関数として与えられるとみて，$dV=(\partial V/\partial T)_p\,dT+(\partial V/\partial p)_T\,dp$ を代入した

$$d'Q=C_V\,dT+\{(\partial U/\partial V)_T+p\}\{(\partial V/\partial T)_p\,dT+(\partial V/\partial p)_T\,dp\}$$

を使えばよい．$dp=0$ として $d'Q/dT$ を作ると，

$$C_p=C_V+\{(\partial U/\partial V)_T+p\}(\partial V/\partial T)_p$$

を得る．これが (ii) の第１式である．第２式を得るには (2) から C_V を定めることを考えればよい．p を T,V の関数とみると，$dp=(\partial p/\partial T)_V\,dT+(\partial p/\partial V)_T\,dV$ であるから，

$$d'Q=C_p\,dT+\{(\partial H/\partial p)_T-V\}\{\partial p/\partial T)_V\,dT+(\partial p/\partial V)_T\,dV\}$$

$dV=0$ として $d'Q/dT$ を作ると，

$$C_V=C_p+\{(\partial H/\partial p)_T-V\}(\partial p/\partial T)_V$$

を得る．(ii) の第２式はこれに (iii) を代入して得られる．

(iii) $H=U+pV$ であるから

$$(\partial H/\partial p)_T=(\partial U/\partial p)_T+(\partial(pV)/\partial p)_T=(\partial U/\partial p)_T+p\,(\partial V/\partial p)_T+V$$

(iv) $(\partial V/\partial T)_p=1/(\partial T/\partial V)_p$ であるから，(ii) の第１式から $(C_p-C_V)(\partial T/\partial V)_p=(\partial U/\partial V)_T+p$．両辺を p,V の関数とみて，p で偏微分すると

$$(C_p-C_V)\ \partial^2 T/\partial p\,\partial V+(\partial C_p/\partial p)_V\cdot(\partial T/\partial V)_p-(\partial C_V/\partial p)_V\cdot(\partial T/\partial V)_p$$
$$=(\partial\ (\partial U/\partial V)_T/\partial p)_V+1$$

左辺第 3 項と右辺第 1 項を変形する．これらには V を固定しての p での偏微分があるが，C_V や $(\partial U/\partial V)_T$ は T，V を自変状態量と考えると都合のよい量である．$C_V(T, V)$ の T が状態方程式によって p, V の関数となっていると見なすと，

$$(\partial C_V/\partial p)_V = (\partial C_V(T(p, V), V)/\partial p)_V = (\partial C_V/\partial T)_V \cdot (\partial T/\partial p)_V$$

となる．同じように $(\partial U/\partial V)_T = \partial U(T, V)/\partial V$ の T が p, V の関数となっていると見なすと，これを p で偏微分するにはまず T で偏微分して，T を p で偏微分すればよい：$(\partial(\partial U/\partial V)_T/\partial p)_V = [\partial^2 U(T,\ V)/\partial T\ \partial V] \cdot (\partial T/\partial p)_V = (\partial C_V/\partial V)_T\ (\partial T/\partial p)_V$．したがって，左辺の第 3 項を右辺に移して第 1 項と加えれば

$$(\partial C_V/\partial p)_V \cdot (\partial T/\partial V)_p + (\partial(\partial U/\partial V)_T/\partial p)_V$$
$$= \{(\partial C_V/\partial T)_V\ (\partial T/\partial V)_p + (\partial C_V/\partial V)_T\}\ (\partial T/\partial p)_V$$

他方 $C_V(T, V)$ の T を p, V の関数とみると，

$$(\partial C_V/\partial V)_p = \partial C_V(T(p, V), V)/\partial V = (\partial C_V/\partial T)_V\ (\partial T/\partial V)_p + (\partial C_V/\partial V)_T$$

であるから，結局

$$(\partial C_V/\partial p)_V \cdot (\partial T/\partial V)_p + (\partial(\partial U/\partial V)_T/\partial p)_V = (\partial C_V/\partial V)_p\ (\partial T/\partial p)_V$$

を得る．これを左辺にもどせばよい．

【17】 問題［5］に得た結果，$C^2 = \gamma p/\rho$ に，

$$p/\rho = RT/M = (C_p - C_V)T/M = (c_p - c_v)T = (\gamma - 1)c_v T$$

を代入すれば

$$C^2 = \gamma(\gamma - 1)c_v T$$

一方，$u = c_v T + \text{const.}$ また，

$$h = u + pv = u + (c_p - c_v)T = u + (\gamma - 1)c_v T = \gamma c_v T + \text{const.}$$

であるから問題の結果が出る．

【18】 一様な磁場 H の下での仕事の式は $d'A = H\,dI$ であるから，熱力学第 1 法則によって，吸収する熱量は

$$d'Q = dU - d'A = dU - H\,dI$$

U および I を温度 T と磁場 H との関数とみると，

$$dU = (\partial U/\partial T)_H\,dT + (\partial U/\partial H)_T\,dH, \qquad dI = (\partial I/\partial T)_H\,dT + (\partial I/\partial H)_T\,dH$$

であるから，

$$d'Q = \{(\partial U/\partial T)_H - H\,(\partial I/\partial T)_H\}\,dT + \{(\partial U/\partial H)_T - H\,(\partial I/\partial H)_T\}\,dH$$

を得る．求める熱容量 C_H は $dH = 0$ としたときの $d'Q$ と dT との比であるから，ただちに答を得る．

【19】 磁性体の準静的過程について第 1 法則は（(1.5) および例題［1］により）単位体積について

$$d'Q = dU - H\,dM$$

と書かれる．これと気体の場合の $d'Q = dU + p\,dV$ とを比べれば，$p \to -H$, $V \to M$ という対応があることがわかる．

$$\chi_T = (\partial H/\partial H)_T\ , \qquad \chi_{\rm ad} = (\partial M/\partial H)_{\rm ad}$$

はそれぞれ $1/(\partial p/\partial v)_T$, $1/(\partial p/\partial v)_{\rm ad}$ に対応するから，例題［7］の解で証明した式（5）

がこの問題の答に対応する．例題［7］の解を上記の対応をたどって書き直せばよい．

【20】 体積 V の空洞中に閉じ込められた熱輻射の内部エネルギーは $U = Vu = \sigma VT^4$ で与えられる．状態方程式は $p = u/3 = \sigma T^4/3$ であるから，圧力は V によらず，p と T とは互いに独立に変れない．ゆえに自変状態量は (V, T) または (V, p) の組合せである．

準静的過程に対する熱力学第1法則は

$$dU = d'Q - p\,dV$$

上に述べた式を入れて，

$$d'Q = d(\sigma VT^4) + (\sigma T^4/3)\,dV = (4\sigma T^4/3)\,dV + 4\sigma T^3 V\,dT$$

と書ける．したがって，まず断熱過程の条件式を求めると，

$$(4\sigma/3)T^4 V(dV/V + 3\,dT/T) = 0$$

積分して $\log V + 3\log T = \text{const.}$, すなわち

$$VT^3 = \text{const.}$$

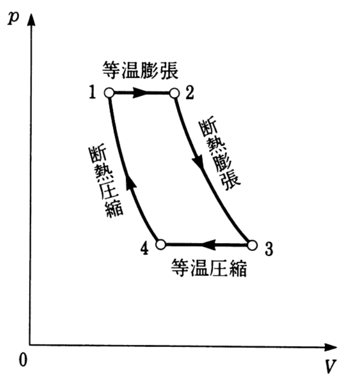
または状態方程式を使うと

$$pV^{4/3} = \text{const.}$$

を得る．次に定積熱容量は

$$C_V = (\partial U/\partial T)_V = 4\sigma T^3 V$$

圧力を固定すると温度を変えられないから，定圧熱容量は $+\infty$ というべきであろう．



Carnot のサイクルは，右図のように，状態1から等温膨張で状態2に，2から断熱膨張で3へ，3から等温圧縮で4へ，4から断熱圧縮で1にもどる準静的循環過程である．過程 $1\to 2$ では温度が一定値 T_1 をもって，体積が V_1 から V_2 に増す．熱輻射が受ける仕事は

$$A_{1\to 2} = -\int_{V_1}^{V_2} p\,dV = -\frac{\sigma T_1{}^4}{3}(V_2 - V_1)$$

熱量は

$$Q_{1\to 2} = \frac{4\sigma T_1{}^4}{3}\int_{V_1}^{V_2} dV = \frac{4\sigma T_1{}^4}{3}(V_2 - V_1)$$

$$A_{1\to 2} + Q_{1\to 2} = \sigma T_1{}^4(V_2 - V_1)$$

は確かに内部エネルギーの増し高になっている．過程 $2\to 3$ では $Q_{2\to 3} = 0$ は明らかであるが，$A_{2\to 3} = -\int_{V_2}^{V_3} p\,dV$ を計算するには $pV^{4/3} = p_1 V_2{}^{4/3} = \sigma T_1{}^4 V_2{}^{4/3}/3$ を使う：

$$A_{2\to 3} = -\frac{\sigma T_1{}^4 V_2{}^{4/3}}{3}\int_{V_2}^{V_3} V^{-4/3}\,dV = \sigma T_1{}^4 V_2{}^{4/3}(V_3{}^{-1/3} - V_2{}^{-1/3})$$
$$= \sigma T_1{}^4 V_2{}^{4/3} V_3{}^{-1/3} - \sigma T_1{}^4 V_2$$

状態3での温度は，$V_2 T_1{}^3 = V_3 T_3{}^3$ から，$T_3 = T_1(V_2/V_3)^{1/3}$ であるから，

$$A_{2\to 3} = \sigma T_3{}^4 V_3 - \sigma T_1{}^4 V_2$$

と書ける．これはやはり内部エネルギーの増し高になっている．（$Q_{2\to 3} = 0$ がわかっているから，ただちに熱力学第1法則を使って $A_{2\to 3}$ の値を書き下す方が楽であった．）過程 $3\to 4$

では温度が一定に保たれ，

$$Q_{3\to4} = (4\sigma T_3^4/3)(V_4 - V_3), \qquad A_{3\to4} = -(\sigma T_3^4/3)(V_4 - V_3)$$

となる．過程 $4 \to 1$ では，$Q_{4\to1} = 0$, $A_{4\to1} = \sigma T_3^4 V_4 - \sigma T_1^4 V_1$ である．

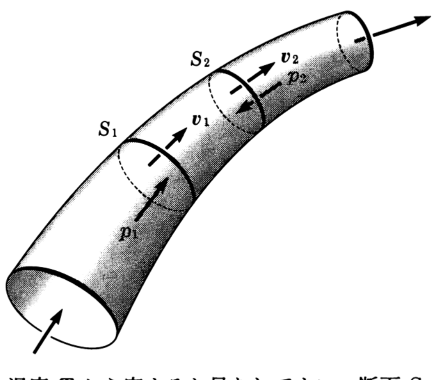
まず $V_2 > V_1$ であるから，$Q_{1\to2} > 0$. これは高温の熱源（温度 T_1）から熱を吸収することを示す．$V_2 T_1^3 = V_3 T_3^3$ と $V_4 T_3^3 = V_1 V_1^3$ とから $V_3/V_4 = V_2/V_1 > 1$，したがって $Q_{3\to4} < 0$. これは，$V_3 > V_2$ によって $T_3 = T_1 (V_2/V_3)^{1/3} < T_1$ となるから，低温の熱源（温度 T_3）に熱を放出することを示す．熱源から得たエネルギー $Q_{1\to2} - |Q_{3\to4}| = Q_{1\to2} + Q_{3\to4}$ はすべて仕事 $-(A_{1\to2} + A_{2\to3} + A_{3\to4} + A_{4\to1})$ に変えられていることは確かめてみるまでもあるまい．なお，

$$Q_{3\to4}/T_3 = (4\sigma T_3^3/3)(V_4 - V_3) = (4\sigma T_1^3/3)(V_1 - V_2) = -Q_{1\to2}/T_1$$

から Clausius の等式 $Q_{1\to2}/T_1 + Q_{3\to4}/T_3 = 0$ が得られる．

【21】（例題［9］参照．）まず初等的に，次に流体力学の式を使って証明しよう．流体の定常な流れでは流線は時間が経っても変形しない．流体内の運動のため流体内の各点で流速 $\boldsymbol{v}$，密度 ρ および圧力 p は違った値をもっているから，流体は全体としては熱平衡状態ではないが，流体の十分微小な部分をみれば熱平衡（局所平衡）にある．つまり微小部分は準静的変化をすると見なせるものと考える．この場合には圧力 p は状態方程式によって，その微小部分の密度 ρ と温度 T とから定まる値としてよい．

（i） 流体の連続の式は，十分細い流管のそれに垂直なある断面積 S_1 を単位時間に通過する流体の質量が，同じ流管の別の場所にある断面積 S_2 を通過する質量と等しいことを表している：$\rho_1 S_1 v_1 = \rho_2 S_2 v_2$. 特に断面の間隔 dl を十分微小にとれば，流管に沿って長さ l を測るとき，$\partial(\rho S v)/\partial l = 0$ と書いてよい．次に熱力学第1法則の式を書く．間隔 dl の S_1, S_2 に挟まれた流体の部分を考える．熱伝導は無視するから，外界からの熱の流入はない．粘性力および重力などの外力を無視するから，仕事は断面 S_1, S_2 にはたらく外圧 p_1, p_2 によるものだけである．単位時間当りに流体の微小部分が受取る仕事は $p_1 S_1 v_1 - p_2 S_2 v_2$，$dl$ について1次までとって，$-dl \cdot \partial(pSv)/\partial l$ である．流体の内部エネルギー密度を u とすれば，



これは熱平衡状態での関数形によって密度 ρ，温度 T から定まると見なしてよい．断面 S_1, S_2 に挟まる流体の実質部分は dt 時間経てば S_1, S_2 からそれぞれ $v_1\,dt, v_2\,dt$ だけずれた断面に挟まる領域内に移動する．そのために実質部分がもっていたエネルギーは

$$-\rho_1 (u_1 + v_1^2/2) S_1 v_1\,dt + \rho_2 (u_2 + v_2^2/2) S_2 v_2\,dt$$

だけ増す．dl の一次までとると，単位時間当りには，

$$dl \cdot \partial[\rho S v (u + v^2/2)]/\partial l$$

だけ増す．熱力学第1法則によって，これは前に求めた仕事 $-dl \cdot \partial(pSv)/\partial l$ に等しくなけ

ればならない：$\partial[\rho Sv(u+v^2/2)]/\partial l=-\partial(pSv)/\partial l$. これは

$$\partial[\rho Sv(u+v^2/2+p/\rho)]/\partial l=0$$

と書ける．連続の式 $\partial(\rho Sv)/\partial l=0$ を使うと，

$$\partial(u+v^2/2+p/\rho)/\partial l=0$$

すなわち，$u+p/\rho+v^2/2$ が流線に沿って一定値をもつことがわかる．$h=u+p/\rho$ は，$1/\rho$ が比容であるから，エンタルピー密度にほかならない．$v^2/2$ は単位質量当りの運動エネルギーである．

（ii） 流体力学でよく知られているように，$d/dt=\partial/\partial t+\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad}$ は流体の微小部分とともに移動する座標系から見た時間的変化の割合を表す．連続の式は
$\partial\rho/\partial t+\mathrm{div}\,(\rho\boldsymbol{v})=0$, または $d\rho/dt=-\rho\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{v}$, または

$$\rho\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\rho}\right)=\mathrm{div}\,\boldsymbol{v} \qquad (1)$$

と書ける．（1）は比容が変る割合を示す式とみてよい．圧力テンソルを P, 単位質量当りに作用する外部実質力（たとえば重力場）を $\boldsymbol{F}$，熱流ベクトルを $\boldsymbol{q}$（単位ベクトル $\boldsymbol{n}$ を法線方向にもつ単位断面積を通して単位時間当りに流れる熱量を $\boldsymbol{n}\cdot\boldsymbol{q}$ とする）* とすると，熱力学第1法則は，（1）と同じように，次の形に書ける：

$$\rho\frac{d}{dt}\left(u+\frac{1}{2}v^2\right)=-\mathrm{div}\,(\mathsf{P}\cdot\boldsymbol{v})+\rho\boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{v}-\mathrm{div}\,\boldsymbol{q} \qquad (2)$$

圧力テンソルは普通，粘性係数 η,ζ を導入して，

$$\mathsf{P}_{\alpha\beta}=(p-\zeta\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{v})\delta_{\alpha\beta}-\eta\,(\partial v_\alpha/\partial x_\beta+\partial v_\beta/\partial x_\alpha)$$

のように書ける（ただし $\alpha=x,y,z$ に応じて $x_\alpha=x,y,z$ とし，$\delta_{\alpha\beta}$ は $\alpha=\beta$ のとき 1, $\alpha\neq\beta$ のとき 0 とする）．これを $\mathsf{P}=p\mathsf{1}+\mathsf{P}'$ と書くと，P' は粘性力による項を表す．熱流ベクトルは普通，熱伝導係数を κ として，$\boldsymbol{q}=-\kappa\,\mathrm{grad}\,T$ と書ける．さて問題の場合には $\boldsymbol{F}$, P', $\boldsymbol{q}$ の項は落してよく，また定常であるから d/dt は $\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad}$ でおきかえてよい．すると（1），（2）は

$$\mathrm{div}\,(\rho\boldsymbol{v})=0 \qquad (3)$$

$$\rho\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad}\,(u+v^2/2)=-\mathrm{div}\,(p\boldsymbol{v}) \qquad (4)$$

と書ける．（3）を使うと，$\mathrm{div}\,(p\boldsymbol{v})=\mathrm{div}\,[(p/\rho)\,\rho\boldsymbol{v}]=\rho\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad}\,(p/\rho)$ であるから，（4）は $\rho\boldsymbol{v}\cdot\mathrm{grad}\,(u+v^2/2+p/\rho)=0$ となる．これは $u+p/\rho+v^2/2$ が流線の方向に対して値を変えないことを示す．

【22】 前問の結果によればエンタルピー密度 h と運動エネルギー密度 $v^2/2$ との和は流線に沿って一定値をとる．比熱一定の理想気体に対しては，状態方程式 $p/\rho=RT/m$, および Mayer の関係式 $c_p=c_v+R/m$, 内部エネルギーの式 $u=c_vT+\mathrm{const.}$ からわかるように，$h=u+p/\rho=c_pT+\mathrm{const.}$ となるから，$c_pT+v^2/2$ が流線に沿って一定値をも

---

* 二つのベクトル $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ の内積を $\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$ と書く．直角座標の成分で書くと，$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}=a_xb_x+a_yb_y+a_zb_z$. テンソル P とベクトル $\boldsymbol{a}$ の内積はベクトルで，その成分は $(\mathsf{P}\cdot\boldsymbol{a})_\alpha=P_{\alpha x}a_x+P_{\alpha y}a_y+P_{\alpha z}a_z$, $\alpha=x,y,z$ である．

つことになる．理想気体の断熱変化に対しては，$p^{(1-\gamma)/\gamma}T$ が一定，すなわち流線に沿って一定値をもつ．

$$T = 300\ ^\circ\mathrm{C} = 573\ \mathrm{K}\ , \qquad p = 5\ \mathrm{atm}$$

のとき，つまり過熱蒸気を詰めた容器の中で，$v=0$ と見なすと，

$$c_pT + v^2/2 = 0.49 \times 573 = 281\ \mathrm{cal/g} = 1.174 \times 10^{10}\ \mathrm{cm^2/(s^2\ g)}$$

および

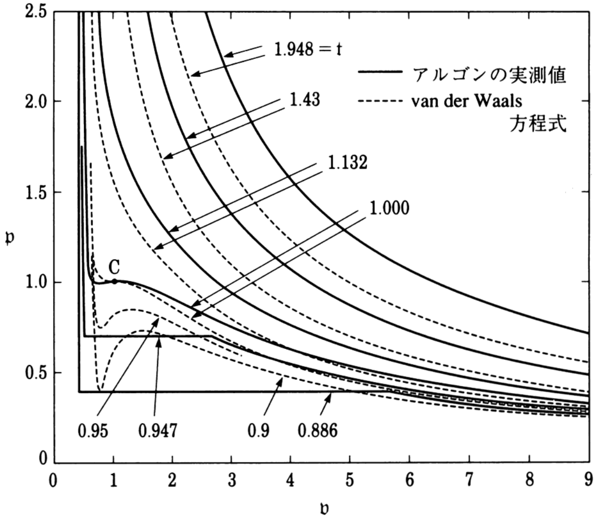
$$T = 573 \times (p/5)^{0.33/1.33}\ \mathrm{K}$$

を得る．$p = 1\ \mathrm{atm}$ となるときの温度は，$T = 573 \times 5^{-0.248}$ K で与えられる．$x = 5^{-0.248}$ を計算するには両辺の常用対数をとって，

余談

van der Waals 方程式について

例題［8］に示したように換算された温度 $\mathfrak{t} = T/T_c$，圧力 $\mathfrak{p} = p/p_c$，体積 $\mathfrak{v} = V/V_c$ を使えば，van der Waals 方程式は $(\mathfrak{p} + 3/\mathfrak{v}^2)(3\mathfrak{v} - 1) = 8\mathfrak{t}$ の形に書ける．この式と T_c, V_c, p_c の実測値から換算した実測等温線とを図示すると右図のようになる．両者がかなり食違っていることがわかる．もっと決定的に悪いことには，van der Waals 理論では $p_cV_c/(nRT_c) = 3/8 = 0.375$ であるが，T_c, V_c, p_c の実測値からこの量を作ると，下表のようにたとえば非有極性分子の気体では 0.25 から 0.35 くらいの間に入る．



1-11 図

	He	Ne	A	Kr	Xe	H_2	N_2	O_2	CO_2	CH_4
$p_cV_c/(nRT_c)$	0.319	0.305	0.292	0.290	0.278	0.330	0.292	0.292	0.287	0.289

一般に3個の T_c, V_c, p_c の実測値から2個の物質定数 a, b を矛盾なく決めることはできない．

問題［12］の Dieterici の方程式では $p_cV_c/(nRT_c) = 2/e^2 = 0.271$ で，van der Waals 方程式よりかなり実測値に近い，しかし van der Waals 方程式と同じように，Dieterici の式を使っても実際の気体の状態を精密に表すことはできない．

$$\log_{10} x = -0.248 \times \log_{10} 5 = -0.248 \times 0.699 = -0.1734 = \bar{1}.8266$$

したがって $x = 0.671$．求める温度は

$$T = 573 \times 0.671 = 384 \text{ K} = 111\,^\circ\mathrm{C}$$

速さの上限は，

$$v^2 = 2 \times (1.174 \times 10^{10} - 0.49 \times 384 \times 4.18 \times 10^7) = 0.774 \times 10^{10}\,\mathrm{cm^2/(s^2\,g)}$$

から $v = 880$ m/s となる．

【23】 考える系を A としその状態変数を p_A, v_A とする．同様の系 B, C を考え，それぞれの変数を p_B, v_B, p_C, v_C とする．A と B とが平衡にあるとき p_A, v_A, p_B, v_B の 4 個の変数の間に一つの関係が存在する．これを

$$F_3(p_A, v_A, p_B, v_B) = 0 \qquad (1)$$

と書く．同様，B と C とが平衡にあれば

$$F_1(p_B, v_B, p_C, v_C) = 0 \qquad (2)$$

第 0 法則によれば，（1）と（2）が成り立つときには，A と C とも平衡にあるから，（1），（2）から

$$F_2(p_A, v_A, p_C, v_C) = 0 \qquad (3)$$

という関係が導かれるはずである．（1），（2）を解き

$$p_B = \phi_1(p_A, v_A, v_B)\ , \qquad p_B = \phi_3(p_C, v_C, v_B)$$

が得られたとすると，

$$\phi_1(p_A, v_A, v_B) = \phi_3(p_C, v_C, v_B) \qquad (4)$$

は（3）と等価でなければならない．したがって（4）は v_B のいかんによらず成り立つから，実は，

$$f_1(p_A, v_A) = f_3(p_C, v_C) \qquad (5)$$

という形の等式に等価である（このためには，たとえば $\phi_1(p_A, v_A, v_B) = f_1(p_A, v_A,)\eta(v_B) + \zeta(v_B)$, $\phi_3(p_C, v_C, v_B) = f_3(p_C, v_C)\ \eta(v_B) + \zeta(v_B)$ のような形であればよい）．ゆえに（3）も（5）の形に等価である．同様の議論により，（1），（2）も

$$f_1(p_A, v_A) = f_2(p_B, v_B) \qquad (6)$$

$$f_2(p_B, v_B) = f_3(p_C, v_C) \qquad (7)$$

に等価である．（ここに f_1 が（5），（6）に，f_2 が（6），（7）に，f_3 が（5），（7）に共通にとれることは第 0 法則の主張から導かれる）．以上の結論により

$$\theta = f_1(p_A, v_A)$$

とおけば，θ は熱平衡を規定する量，すなわち温度であって，系 A, B の平衡の条件は A, B の θ の値，θ_A, θ_B が等しいこととして表される．

【24】 一般の形の磁性体では問題に述べられているように，反磁場の効果は無視できないし，磁場 $\boldsymbol{H}$, 磁化 $\boldsymbol{M}$, 磁束密度 $\boldsymbol{B}$ も一様でなくなるから，一般には Maxwell の方程式までもどって考える必要がある．Ampère の回路定理に相当する Maxwell の式は，磁化がゆっくり行われるとして変位電流の項を無視した

$$\mathrm{rot}\,\boldsymbol{H} = \frac{4\pi}{c}\boldsymbol{j} \qquad \text{(Maxwell の第 1 方程式)} \qquad (1)$$

である．$\boldsymbol{j}$ はコイルの巻線中の電流密度．Faraday の誘導則は，磁性体が静止していれば

$$\mathrm{rot}\,\boldsymbol{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t} \qquad \text{(Maxwell の第 2 方程式)} \tag{2}$$

と書ける．$\boldsymbol{E}$ は電場で，いまの問題では巻線中での値が必要である．磁束密度に対しては常に

$$\mathrm{div}\,\boldsymbol{B} = 0 \qquad \text{(Maxwell の第 4 方程式)} \tag{3}$$

が成り立つ．磁場 $\boldsymbol{H}$ は電流による部分 $\boldsymbol{H}_J$ と磁化による部分 $\boldsymbol{H}_M$ との和である：

$$\boldsymbol{H} = \boldsymbol{H}_J + \boldsymbol{H}_M$$

これらはよく知られているように，（1），（3）で

$$\mathrm{rot}\,\boldsymbol{H}_J = \frac{4\pi}{c}\,\boldsymbol{j}, \qquad \mathrm{div}\,\boldsymbol{H}_J = 0\,; \qquad \mathrm{rot}\,\boldsymbol{H}_M = 0, \qquad \mathrm{div}\,\boldsymbol{H}_M = -4\pi\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{M}$$

となる部分である．$\boldsymbol{H}_J$ は電流の周りに閉じた磁力線を描き，$\boldsymbol{H}_M$ は渦なしで，正磁荷と負磁荷とを結ぶ磁力線を作る．$\boldsymbol{H}_M$ は Coulomb の法則で定まり，スカラー・ポテンシャル φ をもつから，全空間での積分に対して，

$$\int \boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{H}_M\,dV = -\int \boldsymbol{H}_J\cdot\mathrm{grad}\,\varphi\,dV = \int \varphi\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{H}_J\,dV = 0$$

が成り立つ．ただし，十分遠方には磁場はないとして部分積分を行った．さて，（1）に $c\boldsymbol{E}/(4\pi)$，（2）に $-c\boldsymbol{H}/(4\pi)$ を掛けて両者を加え合わせ，全空間にわたって積分すると，

$$\int (\boldsymbol{E}\cdot\mathrm{rot}\,\boldsymbol{H} - \boldsymbol{H}\cdot\mathrm{rot}\,\boldsymbol{E})\,dV = \int \mathrm{div}\,(\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{E})\,dV = 0$$

であるから，

$$\int \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{j}\,dV + \int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}\frac{dV}{4\pi} = 0$$

を得る．第 1 の積分は $\boldsymbol{j} \neq 0$ である領域，すなわちコイルの巻線などの導体中および電源（たとえば電池）の中などで行えばよい．導線や電池の中などでの比抵抗を ρ とすると，Ohm の法則 $\boldsymbol{E} + \boldsymbol{F} = \rho\boldsymbol{j}$ によって

$$\int \boldsymbol{E}\cdot\boldsymbol{j}\,dV = \int \rho\,\boldsymbol{j}^2\,dV - \int \boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{j}\,dV$$

と書ける．ここに $\boldsymbol{F}$ は電池の中にある印加起電力であり，$\int \boldsymbol{F}\cdot\boldsymbol{j}\,dV$ は電流を通すために電池が単位時間当りにする仕事である．全系の温度を一定に保つとすると，$\int \rho\boldsymbol{j}^2\,dV$ は Joule 熱となって熱源に逃げて行く部分である．次に第 2 の積分

$$\int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{B}}{\partial t}\frac{dV}{4\pi} = \int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{H}}{\partial t}\frac{dV}{4\pi} + \int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial t}\,dV$$
$$= \frac{\partial}{\partial t}\cdot\int \boldsymbol{H}^2\frac{dV}{8\pi} + \int \boldsymbol{H}\cdot\frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial t}\,dV$$

中の第 1 項は磁化を作るためにされた仕事である．$\int \boldsymbol{H}_J\cdot\boldsymbol{H}_M\,dV = 0$ からわかるように，

$$\int \boldsymbol{H}^2\frac{dV}{8\pi} = \int \boldsymbol{H}_J{}^2\frac{dV}{8\pi} + \int \boldsymbol{H}_M{}^2\frac{dV}{8\pi}$$

と書けるから，コイルによる磁場の外に磁性体の磁化による反磁場を作るための仕事も含ま

れていることに注意されたい．これらの仕事は磁性体の磁化機構そのものに関するものではないから，磁性体を磁化するための仕事とはいわない．磁化のための仕事は単位時間当り $\int \boldsymbol{H} \cdot \frac{\partial \boldsymbol{M}}{\partial t} dV$ である．dt を掛けると，磁化 $\boldsymbol{M}$ を $d\boldsymbol{M}$ だけ増すための仕事として次式を得る：

$$d'A = \int (\boldsymbol{H} \cdot d\boldsymbol{M})\, dV = \int (\boldsymbol{H}_J + \boldsymbol{H}_M) \cdot d\boldsymbol{M}\, dV$$

ただし，積分は磁性体上での体積積分である．磁化を 0 から $\boldsymbol{M}$ まで増すには，その増し方を定めた過程に沿っての積分を各体積要素 dV について行って，最後に体積積分した形

$$A = \int dV \int_0^{M} (\boldsymbol{H}_J + \boldsymbol{H}_M) \cdot d\boldsymbol{M}$$

に書くとわかりやすいであろう．磁場として，一般的にはコイルによる磁場 $\boldsymbol{H}_J$ のほかに，磁性体の磁化 $\boldsymbol{M}$ による反磁場 $\boldsymbol{H}_M$ をも含めなければならない点に注意されたい．磁場 $\boldsymbol{H}$ と磁化 $\boldsymbol{M}$ とが磁性体内で一様であれば，体積積分は磁性体の体積 V を与えるにすぎない．

（注） 磁性体内で磁場と磁化とが一様になりうるのは楕円体の形をもつ一様な磁性体の場合に限る．楕円体の場合，その主軸を x，y，z 軸にとると，反磁場は次式で与えられる：

$$(\boldsymbol{H}_M)_\alpha = -N_\alpha M_\alpha, \quad (\alpha = x, y, z); \quad N_x + N_y + N_z = 4\pi$$

この N_x, N_y, N_z は反磁場係数とよばれ，楕円体の主軸の長さの比が与えられれば定まる数である．

余談

液体の負の圧力について



負の圧力を示す準安定な熱平衡状態を実現する簡単な実験の一つは Berthelot によるものである．右図のようにガラス容器の一端を十分細くし，温度 T_1 で水を A の所まで入れ，容器の先端 B を閉じる．容器をよく振って，AB 間の空気が完全に水中にとけるようにして，ゆっくり水温を T_2 まで上げれば，容器はすべて水に満たされるようにできる．次に静かに水温を T_1 まで下げると，自由水面は生じない．すなわち水は同一温度 T_1 で始めの安定な熱平衡状態にもっていたよりも大きな体積をもつ．これはガラス容器との吸着によって水が引き伸ばされ，負の圧力を生じたことを示す．なお不安定な熱平衡状態は実現されない．

第2章　熱力学第2法則とエントロピー

この章では，熱力学第2法則の導入と，これに直接に関連する問題を取扱う．この基礎法則の意味，さらにもっとも重要な状態量であるエントロピーの概念をできるだけ具体的につかむことがこの章の目的である．

基　礎　事　項

§2.1　可逆過程と不可逆過程

可逆過程　注目する系が，ある状態 α から他の状態 α' に変化するとき，外界が状態 β から β' へ変るとする．何らかの方法により，系を α' から α にもどし，同時に外界を β' から β へもどすことが可能であるとき，$(\alpha,\beta)\to(\alpha',\beta')$ の過程は可逆であるという．

(注意)　上の定義は広い意味での可逆である．もっと狭く，「外部条件に無限小の変化を与えることによって，逆の道筋をたどらせることができる過程」を可逆過程とよぶ人もある．この意味の可逆過程は§ 1.5 の準静的過程にほかならない．準静的過程（狭義の可逆過程）は**逆行可能**である．広義の可逆過程は必ずしも逆行可能ではない．純粋の力学的，電磁気的現象は広義の可逆であるが，必ずしも逆行可能ではない．普通問題になる可逆過程はそのような力学的あるいは電磁気学的可逆過程と，熱的現象としての準静的過程の組合せである．

熱的現象の問題としては，**可逆**を狭く解釈して準静的過程を考えてもさしつかえない．現実の現象には必ず摩擦などがともない不可逆である．可逆過程は理想化である．

不可逆過程　上述の復元が不可能であるような過程．

可逆サイクル，不可逆サイクル　注目する系が $\alpha\to\alpha$，外界が $\beta\to\beta'$ の変化を行うとき，$(\alpha,\beta)\to(\alpha,\beta')$ の過程が可逆であれば可逆サイクル，不可逆であれば不可逆サイクルという．(特に，この過程が準静的過程であれば**逆行可能サイクル**となる．)

可逆機関，不可逆機関　ある系（作業物質）にサイクルを行わせ，外界において熱を移動させ同時に仕事を得るしくみを**熱機関**という．このサイクルが可逆であるか

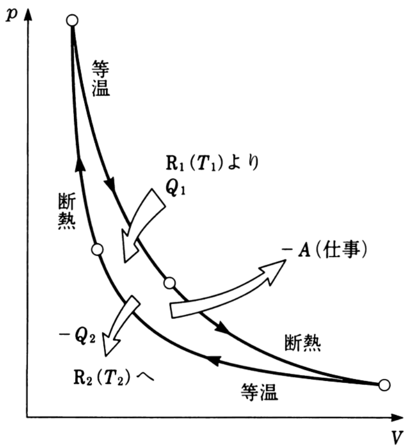
不可逆であるかにしたがい，可逆機関，不可逆機関という．

§2.2　補助定理 (Carnot サイクル)

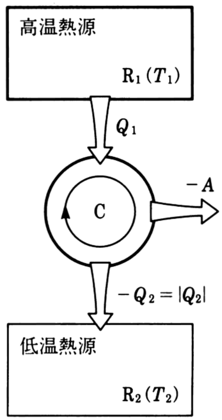
熱力学第2法則に関する問題には，Carnot サイクルを補助手段として思考実験を行うのが有力な方法である．ここでは狭義の Carnot サイクルとして理想気体を作業物質とした2-1図のようなサイクルを定義する．熱源 $R_1(T_1), R_2(T_2)$ と接触する等温過程で吸収する熱量を Q_1, Q_2 とすれば

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0 \tag{2.1}$$

これは理想気体の状態方程式と熱力学第1法則とから証明される（第1章 問題 [9] 参照）から，熱力学第2法則を論ずる際に既知として援用できる．



2-1 図



2-2 図

§2.3　熱力学第2法則

経験法則として次のような種々の述べ方があるがこれらは同等である．

a）Clausius の原理　熱が高温度の物体から低温度の物体へ移動する過程はそれ以外に何の変化も残っていなければ不可逆である．あるいは

熱が低温度の物体から高温度の物体へ自然に（それ以外に何の変化も残さずに）移ることはあり得ない.

b）　Thomson の原理　仕事が熱に変る現象は，それ以外に何の変化も残らないならば不可逆である．あるいは

温度の一様な一つの物体から奪った熱を全部仕事に変え，それ以外に何の変化も残さないことは不可能である.

c）　第2種永久機関不可能の原理　一つの熱源を冷やして仕事をする以外に，外界に何の変化も残さずに周期的にはたらく機関（第2種永久機関）は実現不可能である.

d）　Carathéodory の原理　熱的に一様な系の任意の熱平衡状態の任意の近傍にその状態から断熱変化によって到達できない他の状態が必ず存在する.

（注意）　a），b）で「それ以外に何の変化も残さず」というのは，途中では何かの変化があっても，過程の終りに，それらがすべて消えていればよい．また，c）の表現で周期的ということが大切である．理想気体を等温的に膨張させれば一つの熱源からとった熱を全部仕事に変えることができる．しかし，これは周期的にははたらかない.

b）とc）とが同等であることは明らか．a）とb）との同等性は例題［1］参照．d）がa），b）と同等であることの証明は少しむずかしい（問題［30］参照）.

§2.4　一般的な Carnot サイクルの効率

一般的な Carnot サイクル　Carnot サイクルの拡張はいろいろあるが，ここでは，二つの熱源 R_1, R_2 から熱 Q_1, Q_2 をとり，外界に $A = Q_1 + Q_2$ の仕事をする機関をいう．したがって，Carnot サイクルは二つの等温過程と二つの断熱過程から成る．これが可逆ならば**可逆 Carnot サイクル**という.

効　率　R_1 を高温，R_2 を低温熱源とすれば，$Q_1 > 0$，$Q_2 < 0$，$A = Q_1 + Q_2 = Q_1 - |Q_2|$，効率 η は

$$\eta = \frac{A}{Q_1} = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} \tag{2.2}$$

したがって

$$1 - \eta = \frac{|Q_2|}{Q_1} \tag{2.3}$$

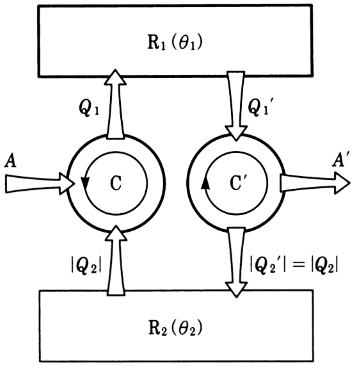
Carnot の原理　熱源 R_1, R_2 の間にはたらく可逆 Carnot サイクルの効率 η は，

R_1, R_2 の温度 θ_1, θ_2 だけで定まり，作業物質のいかんなどによらない．また同じ熱源の間にはたらく任意の不可逆Carnotサイクルの効率 η' は η よりも小さい．すなわち

$$\eta = \eta(\theta_1, \theta_2), \qquad \eta > \eta' \tag{2.4}$$

［**証明**］ 二つのCarnotサイクル C, C′ を考える．C は可逆で普通には R_1 から Q_1 をとり R_2 に $|Q_2|$ を出し，仕事 $A = Q_1 - |Q_2|$ をする．C′ は可逆，または不可逆で R_1 から Q_1' をとり，R_2 に $|Q_2'| = |Q_2|$ を出し，仕事 $A' = Q_1' - |Q_2'|$ をする．C を逆に運転する（2-3図）と，正味の結果は R_1 だけから $Q_1' - Q_1$ をとり，外へ

$$\begin{aligned} A' - A &= Q_1' - |Q_2'| - (Q_1 - |Q_2|) \\ &= Q_1' - Q_1 \end{aligned}$$



2-3 図

をすることになる．Thomsonの原理により $A' - A \leqq 0$ でなければならない．

$$\therefore \quad Q_1' \leqq Q_1$$

$$\therefore \quad \eta' = 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1'} \leqq 1 - \frac{|Q_2|}{Q_1} = \eta$$

C′ が可逆ならば C, C′ を逆向きに運転して* $\eta' \geqq \eta$ がいえるから $\eta = \eta'$．

§2.5 絶対温度

熱源 $R_1(\theta_1)$ と $R_2(\theta_2)$ の絶対温度 T_1, T_2 の比は，この間にはたらく可逆Carnotサイクルの効率を $\eta(\theta_1, \theta_2)$ として

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{|Q_2|}{Q_1} = 1 - \eta(\theta_1, \theta_2) \tag{2.5}$$

で定義される．(2.1) により，**理想気体温度計の与える温度は絶対温度に一致する．**

* C, C′ が逆行可能ならば逆向きに運転できる．広い意味の可逆とすれば，必ずしも逆向きの運転はできないが，1サイクルでちょうど逆の効果を生む過程が存在するはずであるから，それらを行わせたと考えればよい．

絶対温度目盛を定めるには，ある温度定点の温度数値を定めればよい．

$$T_{\text{水の三重点}} = 273.16\ \text{K}$$

これを**Kelvin温度目盛**という．以下ことわらない限り温度は常に絶対温度を用いる．

（注意）（2.5）により，一般の可逆 Carnot サイクルについて（2.1）と同じく

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{2.6}$$

が成り立つ．

（2.5）による定義が可能であるためには

$$1 - \eta(\theta_1, \theta_2) = f(\theta_1, \theta_2) \tag{2.7}$$

が

$$f(\theta_1, \theta_2) = \frac{g(\theta_1)}{g(\theta_2)} \tag{2.8}$$

という関数形をもつことを示さねばならない．（2.8）が成り立てば，任意の温度目盛 θ と絶対温度目盛 T との関係が $T(\theta) = C\, g(\theta)$（$C$ は定数）として決まる．

［**（2.8）の証明**］　熱源 R_1, R_2, R_3 の二つの間にはたらく Carnot サイクルを 2-4 図のように，それぞれ C_{12}, C_{23}, C_{13} とし，それぞれが熱源から受取る熱量，外界に対してする（なされる）仕事を図のように記す．第１法則から

$$A_{12} = Q_1 - Q_2$$

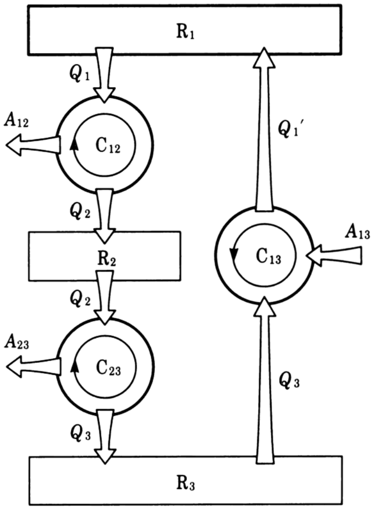
$$A_{23} = Q_2 - Q_3$$

$$A_{13} = Q_1' - Q_3$$

図では C_{13} は冷却機として運転する．明らかに

$$Q_1 - Q_1' = A_{12} + A_{23} - A_{13} = 0$$

でなければならない．なぜなら $Q_1 - Q_1' > 0$ なら，R_1 だけを冷して正味の仕事が得られたことになり，Thomson の原理に反する．$Q_1 - Q_1' < 0$ なら，すべてを逆に運転して再び Thomson の原理に反する結果を得る．ゆえに $Q_1 = Q_1'$，したがって



2-4 図

$$f(\theta_1, \theta_3) = \frac{Q_3}{Q_1} = \frac{Q_2}{Q_1}\frac{Q_3}{Q_2} = f(\theta_1, \theta_2)\, f(\theta_2, \theta_3)$$

f に関するこの関数方程式の解は (2.8) の形である.

§2.6 任意のサイクルに関する Clausius の不等式

注目する系が外界と作用し合いながら一つのサイクルを行う途中, $T_i^{(e)}(i = 1, \cdots, n)$ なる温度の熱源 R_i から吸収した熱量を Q_i とすると

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leqq 0 \tag{2.9}$$

変化が連続的ならば和を積分に直して

$$\oint \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leqq 0 \tag{2.10}$$

[**証明**] 一つの補助熱源 R_0 (温度 T_0) を考え, $\mathrm{R}_1, \mathrm{R}_2, \cdots, \mathrm{R}_n$ とこれとの間にそれぞれ $\mathrm{C}_1, \mathrm{C}_2, \cdots, \mathrm{C}_n$ なる Carnot サイクルをはたらかせ, C_i によって R_0 から熱量 Q_i', 外界から仕事 A_i' をとり, R_i に Q_i を与えるようにする. (2.5) により

$$Q_i' = Q_i \frac{T_0}{T_i^{(e)}}, \qquad A_i' = Q_i - Q_i' = Q_i\left(1 - \frac{T_0}{T_i^{(e)}}\right)$$

以上により, 問題のサイクルと, 補助サイクル $\mathrm{C}_1, \cdots, \mathrm{C}_n$ をはたらかせた結果は ($\mathrm{R}_1, \cdots, \mathrm{R}_n$ はもとにもどるから), 熱源 R_0 から熱量 $(Q_1' + \cdots + Q_n')$ をとり, 外界に

$$\sum Q_i - \sum A_i' = T_0 \sum \frac{Q_i}{T_i^{(e)}}$$

の仕事をしたことになる. Thomson の原理により, これは負またはゼロでなければならないから (2.9) が得られる. 等号が成り立つのは, 問題のサイクルが可逆である場合に限る (逆向きに運転することを考えよ).

§2.7 エントロピー

定　義　考える系のある熱平衡状態 α_0 を基準状態とし, 他の任意の熱平衡状態 α におけるその系のエントロピー $S(\alpha)$ を

$$S(\alpha) = \int_{\alpha_0(\text{準静的})}^{\alpha} \frac{d'Q}{T} \tag{2.11}$$

で定義する. この積分は α_0 と α とを結ぶ任意の準静的過程について行う. その過程

の途中，系が温度 T で外界（外界の温度は常に系の温度に等しい．∵　準静的）から吸収する微小熱量が $d'Q$ である．

微分形で

$$dS = \frac{d'Q}{T} \tag{2.12}$$

第1法則（1.5）により

$$dS = \frac{dU - d'A - d'Z}{T} \tag{2.13}$$

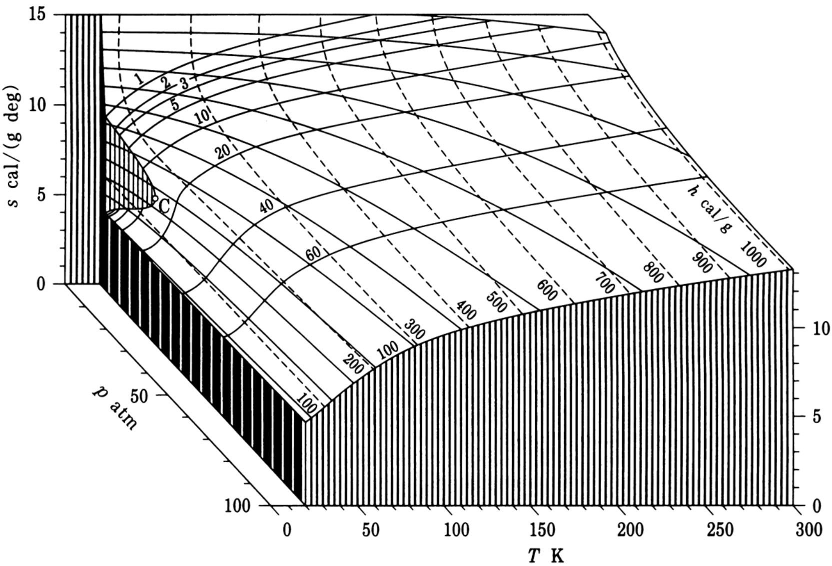
（1.7 a），（1.7 b）により，（2.13）は

$$dU = T\,dS - p\,dV + \sum_i X_i\,dx_i + \sum_j \mu_j\,dN_j \qquad \text{(Gibbs の関係式)} \tag{2.14}$$

これは第1法則，第2法則を結合した基本式である．(2.14）は一つの Pfaff 形式

$$dU = \sum_i y_i\,dY_i \tag{2.15}$$

$(y_1 = T,\ y_2 = -p,\ y_3 = X_1,\ \cdots,\ Y_1 = S,\ Y_2 = V,\ Y_3 = x_1,\ \cdots)$ である．



2-5 図　水素のエントロピー

特に閉じた系で体積変化だけを問題にする場合には

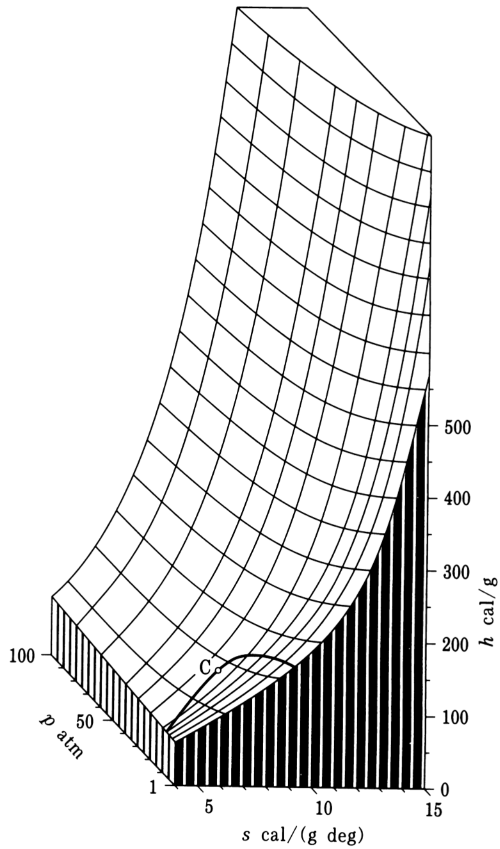
$$dU = T\,dS - p\,dV \tag{2.16}$$

エントロピーが状態量であること　α_0 と α とを結ぶ二つの準静的過程を L, L' とし $\alpha_0 L \alpha L' \alpha_0$ なる可逆サイクルについて (2.10) を適用すれば

$$\int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{d'Q}{T} + \int_{\alpha(L')}^{\alpha_0} \frac{d'Q}{T} = 0$$

$$\therefore \quad \int_{\alpha_0(L)}^{\alpha} \frac{d'Q}{T} = \int_{\alpha_0(L')}^{\alpha} \frac{d'Q}{T}$$

の積分は L, L' のいかんによらず，端の状態 α_0, α によって定まる．α_0 を固定すれば α で決まる状態量となる．これが (2.11) の $S(\alpha)$．



2-6 図　水素のエンタルピー

(注意)　§1.6 で注意したように，$d'Q$，あるいは $d'A, d'Z$ のそれぞれは完全微分でなく，変化の過程に依存する．しかし準静的過程については，$d'Q/T$ は完全微分になり，S という状態量の微小な差となる．すなわち，T は $d'Q$ に対する**積分分母**である．

§2.8　エントロピーの相加性

一般の熱力学状態にあって**局所平衡**が成り立っている系のエントロピーは，各部分のエントロピーの和で与えられる．

$$S = S_A(\alpha) + S_B(\beta) + \cdots \tag{2.17}$$

ここに A, B, … は系の各部分，それぞれが $\alpha, \beta, \cdots$ なる熱平衡状態にあり，$S_A(\alpha)$,

$S_B(\beta), \cdots$ なるエントロピーをもつとした．これは，一般の熱力学的状態へのエントロピーの概念の一般化である．

特に全体が熱平衡にある一様な系について，(2.17) はエントロピーが**容量性**の量であることを示す．

§ 2.9　第 2 法則の一般的表現

考える系が一つの熱力学的状態 α' から出発して他の状態 α'' に到達する任意の過程 L について

第 2 法則：
$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \sum \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leqq \Delta S\ , \qquad \Delta S = S(\alpha'') - S(\alpha') \tag{2.18}$$

第 1 法則：
$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \sum d'Q = \Delta U - A - Z\ , \qquad \Delta U = U(\alpha'') - U(\alpha') \tag{2.19}$$

ここに $d'Q$ は過程の途中，系の各部分が外界（温度 $T^{(e)}$）から受けとる微小熱量，$\sum$ は各部分についての和，積分は過程の道筋について行う．等号は L が可逆である場合に成り立つ．特に，

無限小過程について

$$\frac{d'Q}{T^{(e)}} \leqq dS \tag{2.20}$$

温度が一様な系の場合には，これに熱を与える外界は系とほとんど同じ温度にあると考えてよいから

$$d'Q \leqq T\, dS \tag{2.21}$$

あるいは

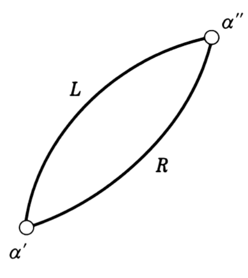
$$dU - T\, dS \leqq d'A + d'Z \qquad (2.21\,\mathrm{a})$$

ここに T は系の温度である．

［**証明**］ α' から α'' に到達する一つの準静的過程 R をとり，$\alpha' L \alpha'' R \alpha'$ なるサイクルに (2.10) を適用すれば

$$\int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \frac{d'Q}{T^{(e)}} + \int_{\alpha''(R)}^{\alpha'} \frac{d'Q}{T} \leqq 0$$

$$\therefore \quad \int_{\alpha'(L)}^{\alpha''} \frac{d'Q}{T^{(e)}} \leqq S(\alpha'') - S(\alpha')$$



2 - 7 図

(2.20) は (2.18) の微分形. 系内の温度が一様であれば $T^{(e)} = T$ としてよいから (2.21) が成り立つ. (2.21 a) は第 1 法則 (1.5) を用いた形. (2.21), (2.21 a) が考える系に関する量で書かれていることに注意.

§ 2.10　実際に起こる変化の向き

系がある束縛条件のもとにおかれたとき, その一つの状態から実際に起こりうる変化 L は (2.18) を満たさねばならない. これは変化の向きを定める. もし想定しうるすべての変化が (2.18) を満たさなければ, その状態は平衡状態である. (2.18) から導かれる条件を典型的な場合について記す.

	束縛条件	変化の向き	平衡条件
a)	一般の断熱系： $Q = 0$	$\Delta S \geqq 0$	$S = \max.$
a_1)	孤立系： $Q = 0$, $A = 0$, $Z = 0$, $\Delta M = 0$*	$(\Delta S)_{U,V,M} \geqq 0$	$S = \max.$
b)	エントロピー一定： $\Delta S = 0$	$\Delta U \leqq A + Z$	
b_1)	同上, 仕事なし, 閉じた系： $\Delta S = \Delta M = A = 0$	$\Delta U \leqq 0$	$U = \min.$
c)	閉じた系, 温度一定： $\Delta M = 0$, $\Delta T = 0$	$\Delta F \leqq A$	
c_1)	閉じた系, 等温サイクル： $\Delta M = 0$, $\Delta T = 0$	$0 \leqq A$	
c_2)	閉じた系, 等温等積： $\Delta M = \Delta T = \Delta V = 0$	$\Delta F \leqq 0$	$F = \min.$
c_3)	閉じた系, 等温等圧： $\Delta M = \Delta T = \Delta p = 0$	$\Delta G \leqq 0$	$G = \min.$

ここに, A は外から加えられた仕事,

$$F \equiv U - TS \tag{2.22}$$

$$G \equiv F + pV \equiv H - TS \tag{2.23}$$

(**注意**) (2.18) の左辺は a)では 0, ゆえに $\Delta S \geqq 0$ が起こりうる変化を表す. これは孤立系にももちろん適用される (**エントロピー増大の原理**). エントロピー一定の過程についての条件は (2.21 a) から明らか. ただし, ここでエントロピー一定というのは考える系についての話で, 一般の不可逆過程では外界にエントロピー増大が起こっていることに注意. 等温過程では, 熱源のエントロピー変化 ΔS_r は

$$\Delta S_r = -\frac{Q}{T^{(e)}} = -\frac{Q}{T}$$

($T^{(e)} = T$). 考える系のエントロピー変化 ΔS と熱源のエントロピー変化 ΔS_r との和 $\Delta S_t = \Delta S + \Delta S_r$ についてはエントロピー増大の原理が成り立つから

---

* 質量の出入りがないという意味で $\Delta M = 0$ と記した.

$$\Delta S_t = \Delta S - \frac{Q}{T} \geqq 0$$

これに $Q = \Delta U - A$ を入れて

$$\Delta U - T\,\Delta S \leqq A$$

F の定義により，これが c)の条件を与える．$A = -p\,\Delta V$ を入れると p 一定の場合について c_3)がでる．

§2.11 最大仕事と最小仕事

最大仕事の原理　互いに熱平衡にはない物体の集りに起こりうる過程において，外に得られる仕事の量は，その過程が可逆である場合に最大である．

特に外界の温度 $T^{(e)}$，圧力 $p^{(e)}$，成分 j の化学ポテンシャル $\mu_j{}^{(e)}$ が与えられているとき，系が $\Delta S, \Delta U, \Delta V, \Delta M_j$ で表される変化を行う場合に，体積変化に関する仕事 $(-p^{(e)}\,\Delta V)$ 以外に，外から系に対してなされる仕事を W とすれば，第1法則 (1.5) は

$$Q = \Delta U + p^{(e)}\,\Delta V - \sum_j \mu_j{}^{(e)}\,\Delta N_j - W$$

と書かれるから，第2法則 (2.18) $Q \leqq T^{(e)}\,\Delta S$ は次の定理を与える．

i)　$$W_{\min} \equiv \Delta U - T^{(e)}\,\Delta S + p^{(e)}\,\Delta V - \sum \mu_j{}^{(e)}\,\Delta N_j \leqq W \qquad (2.24)$$

この変化を起こすために外から加えなければならない仕事 W は，$W_{\min}$（最小仕事）より常に大きい．特に可逆的な場合には $W = W_{\min}$（ただし $W_{\min} > 0$ とする）．

ii)　$$W_{\max} \equiv -(\Delta U - T^{(e)}\,\Delta S + p^{(e)}\,\Delta V - \sum \mu_j{}^{(e)}\,\Delta N_j) \geqq -W \qquad (2.25)$$

この変化によって外にとり出しうる仕事 $-W = |W|$ は，$W_{\max}$（最大仕事）よりも常に小さい．特に可逆的な場合に $|W| = W_{\max}$（ただし $W_{\max} > 0$ とする）．

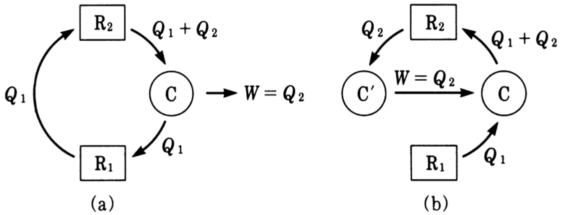
例　　　題

【1】 Thomsonの原理からClausiusの原理を導き出せ．逆にClausiusの原理からThomsonの原理を導け．

【解】 Thomsonの原理からClausiusの原理が導き出されることを示すためには，Clausiusの原理を否定すれば，Thomsonの原理も否定されることを示せばよい．Clausius

の原理が否定されるということは，ある低温の熱源 R_1 から正の熱量 Q_1 が高温の熱源 R_2 に移り他に何の変化も残らないということが可能であることを意味する．この過程を行い，次にこの両熱源間に Carnot サイクル C をはたらかせ R_2 から Q_1+Q_2 （Q_2 も正とする．）の熱をとり出し，外に Q_2 に相当する仕事を出し，R_1 に Q_1 を放出したとする．これら二つの過程が終った後では，熱源 R_2 から $Q_2(>0)$ の熱量が出て，それが仕事に変ったという以外に何の変化もないことになる．これは Thomson の原理の否定である．

次に Thomson の原理が否定されれば Clausius の原理も否定されることを示す．Thomson の原理を否定すると上に述べたように，ある熱源 R_2 から正の熱量 Q_2 が出て，それを全部仕事に変える（ほかには変化がない）ことが可能になる．この仕事を Carnot サイクルに入れて，もう一つの熱源 R_1（低温）から $Q_1(Q_1>0)$ の熱をとり，R_2 に Q_1+Q_2 の熱を与えるようにする．この二つの過程によると，低温の熱源 R_1 から正の熱量 Q_1 が高温の熱源 R_2 に移ったこと以外何の変化も残らないことになり，これは Clausius の原理を否定したことになる．



2-8 図

【2】 状態方程式が $p=f(V)T$ の形である物質では，内部エネルギーが体積 V に無関係であることを示せ．ただし p は圧力，T は絶対温度，$f(V)$ は V のみの関数とする．

【解】 考える体系の内部エネルギーを U，エントロピーを S とすると，(2.16) より

$$dS=\frac{1}{T}(dU+p\,dV) \tag{1}$$

$$\therefore \begin{cases} \left(\dfrac{\partial S}{\partial V}\right)_T=\dfrac{1}{T}\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T+\dfrac{p}{T} & (2)\\[2ex] \left(\dfrac{\partial S}{\partial T}\right)_V=\dfrac{1}{T}\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_V & (3)\end{cases}$$

$\dfrac{\partial^2 S}{\partial T\ \partial V}=\dfrac{\partial^2 S}{\partial V\ \partial T}$，すなわち（1）の dS が実際，完全微分である条件を書けば，（2），（3）から

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial V}\right)+\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)=\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}\right)$$

$\partial^2U/\partial T\partial V=\partial^2U/\partial V\partial T$ によって両辺に共通の項を消せば，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)_V \tag{4}$$

または

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \qquad (5)$$

が得られる．ここで $p = f(V)T$ の形とすれば（4）の右辺は 0，

$$\therefore \quad (\partial U/\partial V)_T = 0$$

で，U は V をあらわに含まないことがわかる．

【3】 ある気体の単位体積当りの内部エネルギー u は温度 T のみの関数で，またこの気体の状態方程式は $p = \dfrac{1}{3}u(T)$ で与えられる．$u(T)$ の関数形を定めよ．

【解】 この気体の体積 V，温度 T の状態について考える．内部エネルギー U は題意から

$$U = V\,u(T) \qquad (1)$$

と表される．ここに T は絶対温度であるとする．例題［2］の解の（5）式に（1）および $p = \dfrac{1}{3}u(T)$ を入れると

$$u(T) = \frac{1}{3}T\frac{du(T)}{dT} - \frac{1}{3}u(T) \qquad (2)$$

$$\therefore \quad T\frac{du(T)}{dT} - 4u(T) = 0$$

これを積分すると

$$\log u(T) - 4\log T = \text{定数}$$

$$\therefore \quad u(T) = (\text{定数}) \times T^4 \qquad (3)$$

すなわち，u は T の 4 乗に比例する．（この気体は光子の気体，すなわち熱放射場である．）

【4】 温度 $T_1, T_2 = T_1 - dT$ なる二つの熱源を使って，気体に Carnot サイクルを行わせることにより次式を証明せよ．

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\}$$

ただし p は圧力，V は体積，U は内部エネルギーである．

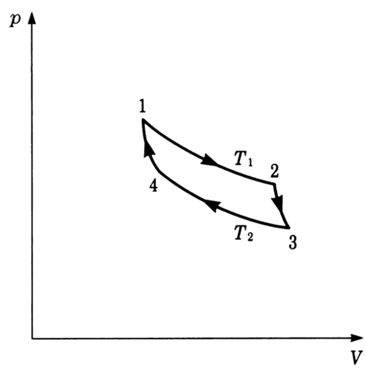
【解】 状態 i の体積を $V_i\,(i = 1, 2, 3, 4)$ とする．1→2 および 3→4 の等温過程で，吸収する熱量をそれぞれ Q_1, Q_2 とする．第 1 法則により

$$Q_1 = \int_1^2 \left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p\right\} dV \qquad (1)$$

および

$$Q_1 + Q_2 = \int_1^2 p\,dV + \int_2^3 p\,dV + \int_3^4 p\,dV + \int_4^1 p\,dV \qquad (2)$$

が成り立つ．また Carnot サイクルであること



2 - 9 図

から (2.6) が成り立つ：

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=0 \tag{3}$$

$T_1-T_2=dT$ は微小であるから $V_2 \fallingdotseq V_3$，$V_4 \fallingdotseq V_1$ としてよい．（2）の第2，第4項を省き，1→2 および 3→4 の過程における対応する（V の等しい）点での p の差を $(\partial p/\partial T)_V(T_2-T_1)=-(\partial p/\partial T)_V\,dT$ として

$$Q_1+Q_2=\int_1^2 p\,dV+\int_3^4 p\,dV=\int_1^2 p\,dV-\int_4^3 p\,dV=+\,dT\int_1^2\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV \tag{4}$$

が得られる．一方，（3）より

$$\frac{Q_1}{T_1}+\frac{Q_2}{T_2}=\frac{1}{T_2}(Q_1+Q_2)-\frac{dT}{T_2^2}Q_1=0 \tag{5}$$

書きかえれば

$$Q_1+Q_2=+\frac{dT}{T_2}Q_1 \tag{6}$$

（4），（6）および（1）から

$$\int_1^2\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV=\frac{1}{T_2}\int_1^2\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right\}dV \tag{7}$$

が得られる．状態2は状態1を通る等温線上の任意の点にとってよいから，（7）式が成立することは

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\frac{1}{T}\left\{\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T+p\right\} \tag{8}$$

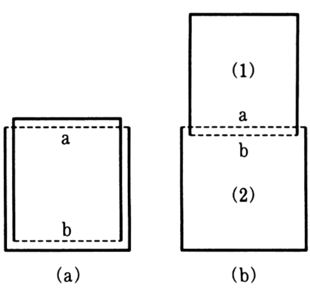
を意味する．

【5】 (p, T, V_1)，(p, T, V_2) なる状態にある2種の理想気体 n_1 mol，n_2 mol が拡散によって混合する場合のエントロピー増加は

$$\Delta S=-R\left(n_1\log\frac{n_1}{n_1+n_2}+n_2\log\frac{n_2}{n_1+n_2}\right) \tag{1}$$

で与えられることを示せ．ただし，拡散によって，圧力，温度の変化は起こらない．また，混合気体において，それぞれの気体の分圧はモル比濃度に比例する．

【解】 題意により $V_1=n_1RT/p$, $V_2=n_2RT/p$ をもつそれぞれの気体1，2がはじめ隔壁によって別々になっていて，隔壁を除くことによって拡散混合を起こす．その不可逆過程によるエントロピー増加を求めるのであるが，逆に $V=V_1+V_2$，T, p の状態にある混合気体を可逆的に (p, T, V_1)，(p, T, V_2) の別々の気体に分離することを考えてエントロピーの変化を求める．このためには



2 - 10 図

2 - 10 図のように，体積 V の箱が二つの箱のいれこになっていて，その底面 b は気体 2 だけを透し，また a は 1 だけを透す半透壁であるとする．**このような半透壁にはそれを通り得ない気体の分圧が実際の圧力として作用する．**したがって，気体 1 が入っている箱の壁には 1 の分圧 p_1 が実際に作用するが，その向きは反対であるから，箱（1）を引抜く場合に力ははたらかない．ゆえに箱（1）を仕事なしに引き抜き，二つの箱に気体 1，気体 2 を分離することができる．熱の出入りを絶って，上の過程を行わせれば，内部エネルギーも変らず，温度も変らない．この際のエントロピー変化はない．次に気体 1，2 をそれぞれ等温可逆的に圧縮し，体積を V からそれぞれ V_1, V_2 に変える．この際，$dS = d'Q/T = p\,dV/T = nR\,dV/V$ を積分してそれぞれのエントロピー変化

$$\left.\begin{aligned}\varDelta S_1 &= n_1 R \log(V_1/V)\\ \varDelta S_2 &= n_2 R \log(V_2/V)\end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

が得られる．$\varDelta S_1 + \varDelta S_2$ が混合気体を可逆的に分離する過程でのエントロピー変化である．したがって，混合によるエントロピーの変化は

$$\begin{aligned}\varDelta S &= -(\varDelta S_1 + \varDelta S_2) = -R\{n_1 \log(V_1/V) + n_2 \log(V_2/V)\}\\ &= -R[n_1 \log\{n_1/(n_1+n_2)\} + n_2 \log\{n_2/(n_1+n_2)\}]\end{aligned}$$

【6】 磁性体が Curie の法則 $M = CH/T$（M は磁化，H は磁場，T は絶対温度，C は定数）にしたがうとき，断熱変化では

$$dT = \frac{CH}{C_H T}\,dH$$

が成り立つことを示せ．ただし C_H は磁場一定のときの単位体積当りの熱容量である．

【解】 単位体積（いま体積変化は考えない）の磁性体の内部エネルギー，エントロピー，磁気モーメント（磁化）をそれぞれ u, s, M とする．s を T, H の関数とすれば

$$T\,ds = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T dH \qquad (1)$$

定義により，$C_H = T(\partial s/\partial T)_H$，また

$$\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \qquad (2)$$

が次のようにして証明される．$du = T\,ds + H\,dM$ から，

$$\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_H = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_H + H\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \qquad \left(\frac{\partial u}{\partial H}\right)_T = T\left(\frac{\partial s}{\partial H}\right)_T + H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \qquad (3)$$

この第 1 式を H で，第 2 式を T で微分し，等しいとおけば（2）が得られる．（1）から

$$T\,ds = C_H\,dT + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH$$

断熱条件では $(ds = 0)$

$$dT = -\frac{T}{C_H}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H dH = \frac{CH}{C_H T}\,dH$$

【7】 外界との間に物質の出入りがない場合，最小仕事 $dW_{\min}$ は

（i） 等温等積変化では Helmholtz 自由エネルギーの増し高 dF に等しいこと

（ii） 等温等圧変化では Gibbs 自由エネルギーの増し高 dG に等しいこと

を示せ．

【解】 考える系の温度は，等温変化では外界の温度 $T^{(e)}$ に等しいから，(2.24) は

$$dW_{\min} = dU - T\,dS + p^{(e)}\,dV = dF + p^{(e)}\,dV \qquad (1)$$

と書かれる．ここに Helmholtz 自由エネルギー F の定義 (2.22) を用いた．体積一定 ($dV=0$) の条件では（1）は $dW_{\min} = dF$ を与える．また，圧力が一定で系の圧力 p と外圧 $p^{(e)}$ が等しく保たれている場合，Gibbs 自由エネルギーの定義 (2.23) により，（1）は $dW_{\min} = dG$ を与える．

演 習 問 題

〔A〕

【1】 Clausius の原理を用いて Clausius の不等式

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leqq 0 \qquad (2.9)$$

を証明せよ．

【2】 一つの体系が等温可逆変化を行って，もとの状態にもどるときは，この過程において外から入った熱量の総和はゼロであり，したがってまた仕事もゼロであることを

（i） Clausius の不等式を用いて，　（ii） 直接 Thomson の原理から

導け．

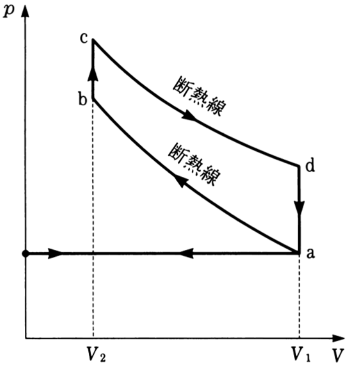
【3】 二つの断熱線 (quasi‐static adiabatics) が交わるとすれば Thomson の原理に矛盾することを示せ．

【4】 熱機関が熱を受けとる熱源の最高温度を $T_{\max}$ とし，熱を捨てる熱源の最低温度を $T_{\min}$ とすれば，その機関の効率 η は $1-(T_{\min}/T_{\max})$ より小さいことを示せ．

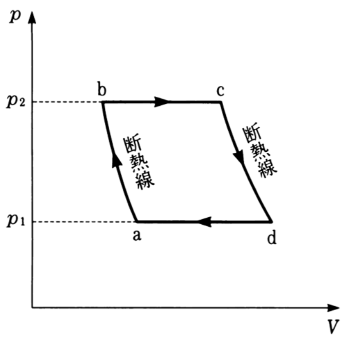
【5】 理想気体が，次の3種の準静的循環過程を行う．それぞれの場合の効率が次のように与えられることを示せ．($\gamma = C_p/C_V, C_V, C_p$ は一定とする)．

（i） Otto サイクル　（図(a)）：

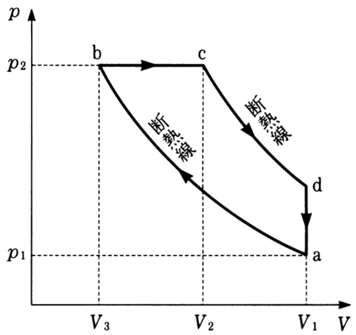
$$\eta = 1 - (V_2/V_1)^{\gamma-1}$$



(a)



(b)



(c)

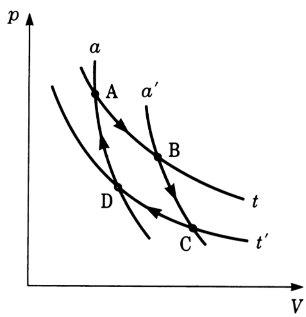
（**ii**）　Joule サイクル　（図(b)）：

$$\eta = 1 - (p_1/p_2)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

（**iii**）　Diesel サイクル　（図(c)）：

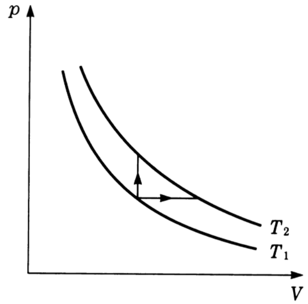
$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{(V_2/V_1)^{\gamma} - (V_3/V_1)^{\gamma}}{(V_2/V_1) - (V_3/V_1)}$$

【6】　任意の物体の p-V ダイヤグラムにおいて，断熱線 a, a' と等温線 t, t' の交点を，A, B, C, D とする．循環過程 ABCD において，AB で吸収した熱量と CD で放出した熱量の比は等温線 t, t' によって定まり，断熱線の選び方にはよらないことを示せ．



【7】　理想気体の定積分子熱が $C_V = C_V{}^0$（$C_V{}^0$ は温度によらない）で与えられるとして，理想気体のエントロピーを計算せよ．

【8】　理想気体が体積 V_1 の状態から真空中に断熱的に膨張して，体積 V_2 の状態になるときのエントロピー変化を計算して，この過程が不可逆過程であることを示せ．



【9】　理想気体の温度を T_1 から T_2 に上げるとき，圧力一定と体積一定の二つの過程で行うとする．エントロピーの増し高は第1の場合が第2の場合の γ 倍であることを示せ．ただし γ

は定圧比熱と定積比熱の比である．

【10】 ある気体についての実験によれば，圧力 p と比容 v との積は温度のみの関数であり，また内部エネルギーも温度のみの関数であることがわかった．熱力学によって，この気体の状態方程式の形についてどれだけのことがいえるか．

【11】 ある気体について（a） $pV=f(\theta)$,（b） $(\partial U/\partial V)_\theta=0$ の関係が知られている．この二つの事実から，$f(\theta)$ が絶対温度の意味をもつことを示せ．ただし θ は任意の温度目盛による温度で，p は圧力，V は体積，U は内部エネルギーである．

【12】 輻射場のエネルギー密度 u，輻射の圧力 p，絶対温度 T の間に成り立つ関係式

$$p=\frac{1}{3}u, \qquad u=\sigma T^4 \qquad (\sigma \text{ は定数})$$

を用いて，輻射場のエントロピー密度 s を計算せよ．また p-V 平面において等温線，断熱線を描き，Carnot サイクルを考察せよ．

【13】 ある常磁性体の内部エネルギーがその磁化 M によらないことが知られているとする．この場合，その磁化率 $\chi=M/H$ の逆数 $1/\chi=\theta$ で定義される温度 θ は絶対温度に比例することを示せ．

【14】（i） 断熱圧縮率と等温圧縮率の比は，定積比熱と定圧比熱の比に等しいことを証明せよ．（ヒント： 第1章 例題［7］と同じ問題であるが，エントロピーを用いよ．また別解として第3章 問題［5］の解 参照）．

（ii） 断熱磁化率と等温磁化率の比は C_M（磁化一定の比熱）と C_H（磁場一定の比熱）の比に等しいことを示せ．

【15】 次式を証明せよ．

（i） $\left(\dfrac{\partial U}{\partial V}\right)_T=T\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_V-p$ 　（ヒント： dU が完全微分であることを用いよ．）

（ii） $\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T=-T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p+V$ 　（ヒント： dS または dH が完全微分であることを用いよ．）

【16】 次の関係式を証明せよ．

（i） $\left(\dfrac{\partial s}{\partial T}\right)_v=\dfrac{c_v}{T}$, $\left(\dfrac{\partial s}{\partial T}\right)_p=\dfrac{c_p}{T}$

（ii） $\dfrac{\partial^2 u}{\partial T\,\partial v}=T\dfrac{\partial^2 s}{\partial T\,\partial v}$, $\dfrac{\partial^2 h}{\partial T\,\partial p}=T\dfrac{\partial^2 s}{\partial T\,\partial p}$

（iii） $\left(\dfrac{\partial s}{\partial v}\right)_T=\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, $\left(\dfrac{\partial s}{\partial p}\right)_T=-\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ 　（Maxwell の関係式）

ただし，u, h, s は単位質量当りの内部エネルギー，エンタルピー，エントロピーである．また，c_v, c_p はそれぞれ定積，定圧比熱である．

【17】 次の式を証明せよ．

（i） $c_p - c_v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{\alpha^2 vT}{\beta}$

$$ただし \qquad \alpha = \frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p, \qquad \beta = -\frac{1}{v}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

（ii） $\left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p, \qquad \left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$

【18】 理想気体1molを20 ℃で1気圧から100気圧まで圧縮するときのエントロピー，Helmholtz自由エネルギー，Gibbs自由エネルギーの変化高を計算せよ．

【19】 25℃の水は，0 atmから1000 atmの間の圧力 p で，体積

$$V = 18.066 - 0.000715\,p + 0.000000046\,p^2 \quad \mathrm{cm^3/mol}$$

をもち，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0.0045 + 0.0000014\,p \quad \mathrm{cm^3/(deg\ mol)}$$

である．25℃の温度の下に1molの水（液体）を1atmから1000atmに圧縮するのに要する仕事を求め，そのときの水の内部エネルギーの増し高を求めよ．

【20】 氷の融解熱は1atm，0℃で $\Delta H = 1436.3$ cal/mol であり，水の蒸発熱は1atm，100℃で $\Delta H = 9717.1$ cal/mol である．水の熱容量は（1atmで）0℃から100℃までの範囲での平均値18.046cal/(deg mol)を使ってよいとして，0℃，1atmの氷1molのエントロピー S_l と100℃，1atmの水蒸気のエントロピー S_V との差を計算せよ．

【21】 固体状態で比熱 c_S，液体状態で比熱 c_l をもつ物質がある．温度 T_0 で固体から液体に変るとき，潜熱 Q_0 を吸収し，過冷却の液体状態では比熱は c_l をもつとする．いますべての比熱が温度によらないと仮定できる場合，温度 $T_1(< T_0)$ の過冷却液体 M g は同じ温度の固体 M g よりどれだけ多くのエントロピーをもっているか．

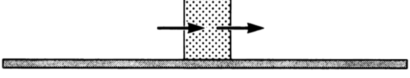
【22】 ある固体について温度 T で，圧力が p_A から p_B までの範囲では実験的に

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = a + bp + cp^2$$

と表されることがわかったとする．この固体を温度 T で圧力 p_A の状態から圧力 p_B の状態まで圧縮するとき，エントロピーはどれだけ増すか．

【23】 気体を準静的に断熱膨張させる場合の温度変化を示す係数 $V(\partial T/\partial V)_S$ を状態方程式から知られる量で表せ．

【24】 Joule-Thomsonの実験では断熱壁をもつ管の中に綿栓をつめ，両側に一定の圧力差を与え，高圧側から低圧側へ気体を定常的に流し出す．これにより，



流れ出る気体の温度は一般に変る．これはエンタルピー一定の実験であることを示し，この効果の大きさを表す係数（Joule-Thomson 係数）$(\partial T/\partial p)_H$ を C_p および $(\partial V/\partial T)_p$ によって表す公式を導け．また，$pV = RT + B(T)\,p$ なる形の状態方程式がよい近似である場合に Joule - Thomson 係数を B で表せ．

【25】 Gay - Lussac は断熱壁でつつんだ気体を真空中に自由膨張させて温度の変化を測った．特に体積 V を $V + dV$ に増すように自由膨張させる場合の温度変化 dT を与える公式を導け．

【26】 Curie の法則 $\chi = C/T$（C は正の定数）にしたがう磁化率をもち，かつ内部エネルギー U が $U = aT^4$（a は正の定数）で与えられる常磁性物質を温度を T_1 に保ち，磁場を $H = 0$ から $H = H_1$ まで変えることによって等温的に磁化するときの磁化熱を求めよ．また断熱的に磁場を H_1 から 0 にもどすとき温度はどのように変化するか（断熱消磁）．

【27】 ある常磁性体の磁化 M を測定し，ある温度範囲においてこれが H/T だけの関数として $M = f(H/T)$ という形に表されることを知った．このとき内部エネルギー U は M によらないことを示し，さらにエントロピー S の関数形を定めよ．

【28】 熱容量 C，温度 T_1 の物体が熱を失ない，温度 T_0 $(T_0 < T_1)$ の熱浴と等しい温度に達する過程として可能な過程のすべてを考える．その際に外に得られる仕事はどんな場合に最も大きくすることができるか．その最大値は何ほどか．簡単のため C は一定とする．

【29】 氷の融解熱は 0 °Cで 1436.3 cal/mol である．25°Cの温度の室で冷凍器によって 1 ton の氷を作ろうとする．電力が 1 キロワット時当り 12 円ならば最低どれだけの電気料金を支払わねばならないか．

〔B〕

【30】 Thomson の原理から Carathéodory の原理を導き出せ．

【31】 異種の理想気体が拡散によって混合する過程が可逆であるとすれば Thomson の原理に矛盾することを示せ．

【32】 異なる熱容量 C_V', C_V'' をもつ二つの理想気体 1 mol ずつが断熱性の滑りピストンで隔てられている．この熱的に不均質な体系は非ホロノームであること，すなわちこの体系に対して $d'Q$ は積分因子をもたないことを証明せよ．

【33】 ある物質の内部エネルギーが体積によらないならば，

（i）　定積比熱 c_v は温度 T のみの関数であり，

（ii）　体積 V は p/T のみの関数であり，

（iii）　定圧比熱 c_p と定積比熱 c_v との差も p/T のみの関数である

ことを証明せよ．

【34】 van der Waals 気体の定積比熱は温度だけの関数であることを示し，さらに内部エネルギーおよびエントロピーの表式を求めよ．

【35】 状態方程式が van der Waals の式 $\left(p+\dfrac{a}{V^2}\right)(V-b)=RT$ で，定積分子熱 C_V が温度によらない定数であるような気体の内部エネルギー（1 mol 当り）U は $U=C_VT-\dfrac{a}{V}+\text{const.}$ で与えられること，またこの気体の断熱準静的変化では

$$T(V-b)^{\gamma-1}=\text{const.}\qquad \text{または}\qquad \left(p+\frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{\gamma}=\text{const.}$$

が成り立つことを証明せよ．ただし $\gamma=\dfrac{C_V+R}{C_V}$．またこの気体を真空中に断熱膨張させるときの温度変化を求めよ．

【36】 $\dfrac{nb}{V}$ および $\dfrac{na}{VRT}$ について2次無限小の項までとる近似で，希薄 van der Waals 気体の Joule - Thomson 係数 $\left(\dfrac{\partial T}{\partial p}\right)_H$ を求めよ．また Joule - Thomson 効果の消失する温度 T_i を定め，それを臨界温度 $T_c=8a/(27\,Rb)$で表せ．

【37】 実際の気体は理想気体ではない．いま，圧力 p が小さいとき状態方程式が

（1） $pV=A+Bp+Cp^2+\cdots$，　　（2） $U=\alpha+\beta p+\gamma p^2+\cdots$

という形に p について展開されることが知られているとする．ここに $A,B,C,\cdots,\alpha,\beta,\gamma,\cdots$ は温度だけの関数である．これにより，実際の気体を用いた気体温度計により，絶体温度を測ることができることを示せ．

【38】 任意の温度目盛による温度 θ の関数として体膨張係数 $\alpha=V^{-1}(\partial V/\partial\theta)_p$ を測定し，また一定温度で圧力 p を変えたとき，吸収される熱（膨張の潜熱）$d'Q/dp\equiv L_p$ を測定すれば，これから絶対温度 T と経験温度 θ との較正を行うことができる．その方法の原理を考察せよ．

【39】 Curie - Weiss の法則 $\chi=\dfrac{C}{T-\theta}$（C および θ は定数，T は絶対温度，χ は磁化率）にしたがう常磁性体の内部エネルギー U，およびエントロピー S は単位体積当りについて，次の式で与えられることを示せ．ただし C_M は M を一定に保つときの熱容量である．

$$U=\int^T C_M\,dT-\frac{1}{2}\frac{\theta}{C}M^2+\text{const.}$$

$$S=\int^T \frac{C_M}{T}\,dT-\frac{1}{2C}M^2+\text{const.}$$

【40】 磁性体の体積磁歪 $(\partial V/\partial H)_{p,T}$ と圧磁気係数 $(\partial I/\partial p)_{H,T}$ との間に

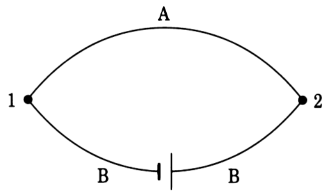
$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -\left(\frac{\partial I}{\partial p}\right)_{H,T}$$

の関係が成り立つことを示せ．次に磁場を 0 から H まで等温的に増すとき，体積変化 ΔV は，$|\Delta V| \ll V$ なるとき，

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{H^2}{2}\left\{\beta\chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T\right\}$$

で与えられることを示せ．ただし I は試料全体の磁気モーメントで，$\beta =$ 等温圧縮率 $= -\dfrac{1}{V}\left(\dfrac{\partial V}{\partial p}\right)_{H,T}$，$\chi =$ 等温磁化率 $= \dfrac{I}{HV}$ である．

【41】 2 種の金属 A, B を 1，2 で連結し，1 を T_1，2 を $T_2\,(T_1 > T_2)$ に保ち，起電力 E の電池を回路に入れて，電流がゼロになるようにしておく．この E は回路の熱起電力とよばれるが，次の関係式を満たすことを示せ：



$$\frac{dE}{dT} = \frac{\Pi_{AB}(T_1)}{T_1}$$

$\Pi_{AB}(T_1)$ は 1 の連結点において，単位電流が A から B の方向に流れているとき 1 秒間に放出される熱量を表す．

【42】 外界から物質の出入りがない場合，系が外界から受ける熱量 $\delta' Q$ は最小仕事 $\delta W_{\min}$ によって

（i） 等温等積変化では

$$\frac{\delta' Q}{T^2} = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\delta W_{\min}}{T}\right]\right)_V$$

（ii） 等温等圧変化では

$$\frac{\delta' Q}{T^2} = -\left(\frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{\delta W_{\min}}{T}\right]\right)_p$$

で与えられることを示せ．（これらの式を Gibbs - Helmholtz の式あるいは Kelvin の式とよぶ．$\delta' Q$ の実測値から $\delta W_{\min}$ を計算するのに使われる．）

〔C〕

【43】 実際の気体の定圧モル比熱の測定値から，その気体の理想気体状態 ($p = 0$) での定圧モル比熱を推定するにはどうしたらよいか．

【44】 Dieterici の状態方程式 $p = nRT(V - nb)^{-1}\exp\{-na/(RTV)\}$ を用い，Joule - Thomson 効果の逆転温度と圧力の関係を求め，これを図示せよ（臨界量を単位とした対応

状態で表せ．第1章問題［12］参照)．また van der Waals 気体について同様の考察をせよ．

【45】 定圧気体温度計で測った経験温度 θ を絶対温度 T に較正したい．そのため，その圧力におけるその気体の密度 ρ，比熱，Joule - Thomson 係数を θ の関数として測定した．所要の較正を行うに必要な基本公式を導け．

【46】 1 kg/cm² の圧力をもつ空気の Joule - Thomson 係数 μ が右表のように与えられている．また空気の密度 ρ は圧力 p mmHg，温度 θ ℃では

$$\rho = \frac{0.0012932}{1 + 0.003669\theta}\frac{p}{760}\ \text{g/cm}^3$$

でよく近似され，定圧比熱 c_p は 0℃から 100℃までの間，ほぼ一定で 0.240 cal/(g deg) である．以上のデータを用い，0℃が絶対温度の何度に当るか，数値を算出せよ．

θ ℃	μ
0	0.257
25	0.220
50	0.183
75	0.153
100	0.129

問　題　解　答

【1】 外界の各部分は適当に分割することにより，温度がそれぞれ $T_1^{(e)}$, $T_2^{(e)}$, …, $T_n^{(e)}$ である熱源 $R_1, R_2, \cdots, R_n$ の集りと考えることができる．いま，$C_1, C_2, \cdots, C_{n-1}$ で表される $n-1$ 個の Carnot サイクルを考え，それらが次のはたらきをなすものとする［§ 2.6 参照]：

C_1 は熱源 R_1 と R_2 との間にはたらき，R_1 から受けとる熱量は Q_1', R_2 から受けとる熱量は Q_2'' である．

C_2 は熱源 R_2 と R_3 との間にはたらき，R_2 から受けとる熱量は Q_2', R_3 から受けとる熱量は Q_3'' である．

………

C_{n-1} は熱源 R_{n-1} と R_n との間にはたらき，R_{n-1} から受けとる熱量は Q_{n-1}', R_n から受けとる熱量は Q_n'' である．

考える体系の行う循環過程を C と表す．$C, C_1, \cdots, C_{n-1}$ の全サイクルが完了したとき，熱源（外界）の失なった熱量はそれぞれ

$$R_1 : Q_1 + Q_1', \quad R_2 : Q_2 + Q_2' + Q_2'', \quad \cdots, \quad R_{n-1} : Q_{n-1} + Q_{n-1}' + Q_{n-1}'', \quad R_n : Q_n + Q_n''$$

である．ゆえに第1法則により考える体系が外界から受けとった仕事の全体 A は

$$A = -\{(Q_1 + Q_1') + (Q_2 + Q_2' + Q_2'') + \cdots + (Q_n + Q_n'')\} \qquad (1)$$

となる．Carnot サイクル $C_1, C_2, \cdots, C_{n-1}$ を適当に調節して，$2(n-1)$ 個の量 $Q_1', \cdots, Q_{n-1}'$; $Q_2'', \cdots, Q_n''$ を次の式が満足されるようにとることにする．

$$\left.\begin{aligned} Q_2 + Q_2' + Q_2'' &= 0 \\ Q_3 + Q_3' + Q_3'' &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots \\ Q_{n-1} + Q_{n-1}' + Q_{n-1}'' &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

$$A = 0$$

したがって

$$Q_1 + Q_1' + Q_n + Q_n'' = 0 \quad (2)'$$

これらの式は Carnot サイクルにおいて常に成り立つ式

$$\left.\begin{aligned} \frac{Q_1'}{T_1^{(e)}} + \frac{Q_2''}{T_2^{(e)}} &= 0 \\ \cdots\cdots\cdots \\ \frac{Q_{n-1}'}{T_{n-1}^{(e)}} + \frac{Q_n''}{T_n^{(e)}} &= 0 \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

と合せて $2(n-1)$ 個となり，$Q_1, \cdots, Q_n$ は与えられたものであるから，この調節は一般に可能である．（２）の式のおのおのに $-1/T_2^{(e)}, \cdots, -1/T_{n-1}^{(e)}$ を掛け，これら全部と（３）の式全部を加えると次の式が成り立つことがわかる．

$$\frac{Q_1'}{T_1^{(e)}} + \frac{Q_n''}{T_n^{(e)}} = \frac{Q_2}{T_2^{(e)}} + \frac{Q_3}{T_3^{(e)}} + \cdots + \frac{Q_{n-1}}{T_{n-1}^{(e)}} \quad (4)$$

さて，（２）の式が満足されているのであるから，残っている変化は R_1, R_n が熱を失なったことだけである．いま，$T_n^{(e)} > T_1^{(e)}$ であるとすると，Clausius の原理は

$$Q_n + Q_n'' \geqq 0, \qquad Q_1 + Q_1' \leqq 0 \quad (5)$$

であることを要求する．一方，$Q_n + Q_n'' = -(Q_1 + Q_1')$（（２）′）としたのであるから

$$\frac{Q_n + Q_n''}{T_n^{(e)}} \leqq -\frac{Q_1 + Q_1'}{T_1^{(e)}} \quad (6)$$

すなわち

$$\frac{Q_1'}{T_1^{(e)}} + \frac{Q_n''}{T_n^{(e)}} \leqq -\left(\frac{Q_1}{T_1^{(e)}} + \frac{Q_n}{T_n^{(e)}}\right) \quad (6)'$$

である．（６）′と（４）とから

$$\sum_{i=1}^{n} \frac{Q_i}{T_i^{(e)}} \leqq 0 \quad (7)$$

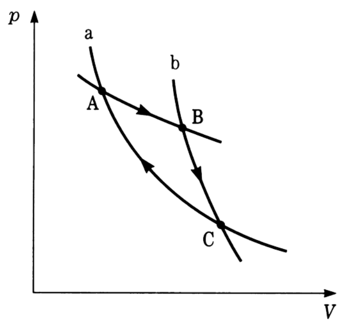
が証明される．この式の不等号は（５）式の不等号の結果であり，等号は考える過程が可逆であるときに限る．

【２】（ｉ） 等温可逆変化であるから Clausius の不等式 $\oint d'Q/T \leqq 0$（$d'Q$ は微小熱量，T は温度）は $\dfrac{1}{T}\oint d'Q = 0$ となり，この過程において外から入った熱量の総和 $Q = \oint d'Q$ は 0 である．また，われわれの場合第 1 法則の式 (1.2)：$U_2 - U_1 = Q + A$（$U_2 - U_1$ は内部エネルギーの増加，A は外から入った仕事）で $U_2 - U_1 = 0$ であるから $A = -Q = 0$ で外から入った仕事も 0 である．

（ii） いま与えられた変化に際して，外から入った熱量の総和 Q が 0 でないとし，これを

$Q>0$ と仮定する．系は始めの状態にもどったのであるから第1法則 $Q+A=0$ により，外から入った仕事 A は $A=-Q<0$ であることがわかる．ゆえに，この可逆過程においては，熱が一つの熱源から奪われ，それが仕事に変えられたことのほか何の変化も起こっていない．これは Thomson の原理に矛盾する．ゆえに $Q>0$ は許されない．また $Q<0$ のときは，この過程の逆過程を考えることにより同様に議論することができて $Q<0$ が許されないことがいえる．ゆえに $Q=0$ したがって $A=0$ でなければならない．

【3】 いま，p - V 図の上で二つの adiabatics（断熱線）a, b が C 点で交わっているとする．一つの等温線を考え，これが a, b とそれぞれ A, B で交わっているものとする．（これは等温線の方が断熱線より勾配がゆるやかであることから常に可能である．第1章 例題［7］を見よ．）A → B → C → A の過程は可逆循環過程と考えられるが，このサイクルにおいて体系が外から受けとる熱は等温過程 A → B において受けとるもの Q のみである．また，このサイクルで体系が外に出す仕事 A は ABC の面積に等しくこれは正である．第1法則により $Q=A$ であるから Q も正である．したがってこの可逆サイクルにより，一つの熱源から正の熱をとり，それを全部仕事に変えることが可能であることになり，これは Thomson の原理に矛盾する．ゆえに断熱線は交わることはありえない．



【4】 Clausius の不等式により

$$\int_{(1)}\frac{d'Q_1}{T^{(e)}}-\int_{(2)}\frac{d'Q_2}{T^{(e)}}\leqq 0, \qquad \therefore \quad \int_{(1)}\frac{d'Q_1}{T^{(e)}}\leqq\int_{(2)}\frac{d'Q_2}{T^{(e)}} \qquad (1)$$

ここに（1）は熱機関が外から熱を受けとる過程（$d'Q_1>0$），（2）は外に熱を捨てる過程（$d'Q_2>0$ は外に捨てられる熱）．（1）での $T^{(e)}$ の最大値を $T_{\max}$，（2）での $T^{(e)}$ の最小値を $T_{\min}$ とすれば，$\int_{(1)}d'Q_1=Q_1$，$\int_{(2)}d'Q_2=Q_2$ として（1）は

$$(Q_1/T_{\max})\leqq(Q_2/T_{\min}), \qquad \therefore \quad (Q_2/Q_1)\geqq(T_{\min}/T_{\max})$$

（等号は熱源がただ2つあり，かつ可逆サイクルである場合にだけ成り立つ．可逆サイクルでも熱源が2つ以上あれば等号は成り立たない．）外になされる仕事 W は $W=Q_1-Q_2$ であるから，

$$効率=W/Q_1=1-(Q_2/Q_1)\leqq 1-(T_{\min}/T_{\max})$$

【5】 （i） 第1章例題［6］の結果により，c → d で気体が外になす仕事から a → b で外からなされる仕事を差引いた正味の仕事は $W=C_V\{(T_c-T_d)-(T_b-T_a)\}$．一方，気体が熱を受けとるのは b → c の過程で，その熱量は $Q=C_V(T_c-T_b)$．断熱過程の条件（第1章例題［6］の解の（2 a））$TV^{\gamma-1}=\text{const.}$ から，$T_cV_2^{\gamma-1}=T_dV_1^{\gamma-1}$, $T_bV_2^{\gamma-1}=T_aV_1^{\gamma-1}$．

$$\eta=W/Q=(T_c-T_b-T_d+T_a)/(T_c-T_b)=1-(T_d-T_a)/(T_c-T_b)$$

は

$$\frac{T_d}{T_c} = \frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}$$

によって

$$\eta = 1 - \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1}$$

を与える．

（ii）　断熱過程 c → d, a → b での仕事のほに，b → c, d → a の仕事があるから

$$W = C_V\{(T_c - T_d) - (T_b - T_a)\} + p_2(V_c - V_b) - p_1(V_d - V_a)$$
$$pV = nRT = (C_p - C_V)T = C_V(\gamma - 1)T$$

を用いれば，結局

$$W = C_p(T_c - T_b - T_d + T_a)$$

となる．一方，気体が熱を受けとるのは b → c の過程で，$Q = C_p(T_c - T_b)$．また，断熱過程の条件式 $pV^\gamma = \text{const.}$ から出る関係，$Tp^{(1-\gamma)/\gamma} = \text{const.}$ により，

$$\frac{T_a}{T_b} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}, \qquad \frac{T_d}{T_c} = \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

したがって

$$\eta = \frac{W}{Q} = 1 - \frac{T_d - T_a}{T_c - T_b} = 1 - \left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{(\gamma-1)/\gamma}$$

（iii）

$$\begin{aligned} W &= C_V\{(T_c - T_d) - (T_b - T_a)\} + p_2(V_2 - V_3) \\ &= C_V\{T_c - T_d - T_b + T_a + (\gamma - 1)(T_c - T_b)\} \\ &= C_V\{\gamma(T_c - T_b) - (T_d - T_a)\} \end{aligned}$$

一方，b → c で吸収する熱量は $Q = C_p(T_c - T_b)$．ゆえに

$$\eta = 1 - \frac{1}{\gamma}\frac{T_d - T_a}{T_c - T_b}$$

$T_c/T_b = V_2/V_3$，$T_a V_1^{\gamma-1} = T_b V_3^{\gamma-1}$，$T_c V_2^{\gamma-1} = T_d V_1^{\gamma-1}$ から，所要の答を得る．

（注）　問題［4］から考えると，これらの効率はいずれも $1 - (T_a/T_c)$ よりも小さいはずである．

【6】　絶対温度を既知として Clausius の不等式（2.9）（準静的過程として等号が成り立つ）を適用すれば明らか．絶対温度を既知としなければ，§ 2.5 に与えた（2.8）の証明を述べよ．

【7】　理想気体の 1 mol をとり，これに準静的な変化を行わせた場合，そのエントロピーの変化 dS は（2.16）より次の式で与えられる．

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} \qquad (U \text{ は内部エネルギー，} p, V \text{ は圧力，体積})$$

ここに $dU = C_V{}^0\,dT$，$pV = RT$ とおけば

$$dS = \frac{C_V{}^0}{T}dT + \frac{R}{V}dV$$

$$\therefore \quad S = C_V{}^0 \log T + R \log V + S_0 \qquad (1)$$

ここに S_0 は積分定数で，温度，体積に関係しない．

（**注**）　n mol が体積 V 中にある場合には，エントロピーが容量性の量であることを考慮すると，

$$S(T, V, n) = n\left(C_V{}^0 \log T + R \log \frac{V}{n} + S_0\right) \qquad (2)$$

が得られる．

【8】　真空中へ断熱膨張するのであるから仕事 A および熱 Q の出入はない．すなわち $d'A = 0$，$d'Q = 0$ で，したがって第 1 法則から内部エネルギー U の変化 dU も 0 である．理想気体では（1.12）より $dU = nC_V{}^0\,dT$ であるから $dT = 0$，すなわちこの過程では温度は変化しない．一方，この理想気体のエントロピー S は前問の注により

$$S = n\left(C_V{}^0 \log T + R \log \frac{V}{n} + S_0\right)$$

と与えられるから，状態 (T, V_1) から状態 (T, V_2) への変化では

$$\Delta S = S(T, V_2) - S(T, V_1) = nR \log (V_2/V_1)$$

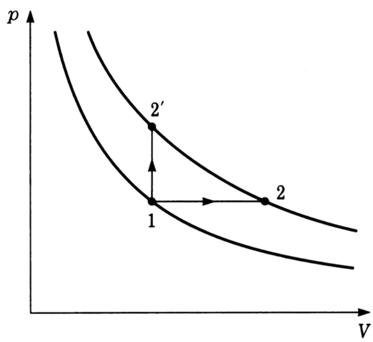
となり，$V_2 > V_1$ であるから $\Delta S > 0$ であることがわかる．ゆえに考える過程はエントロピーの増大する断熱過程であり，これは第 2 法則により不可逆過程である．

（**注**）　状態 (T, V_1) と状態 (T, V_2) を結ぶ等温準静的過程を考え，（2.18）を適用してエントロピーの増し高を直接に求めてもよいが，このとき使われる熱量 $d'Q$ はこの準静的過程に対するものであって，実際の過程でのもの（いまの場合は $d'Q = 0$ となる）ではないことに注意．

【9】　理想気体の準静的過程については（第 1 章 例題［3］の解の（1），（3）参照）

$$d'Q = C_V\,dT + p\,dV = C_p\,dT - V\,dp \qquad (1)$$

ゆえに $p = \text{const.}$, $dp = 0$ のときのエントロピー増分 $(\Delta S)_p = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_p\,dT}{T}$ と，$V = \text{const.}$, $dV = 0$ の場合の $(\Delta S)_V = \int_{T_1}^{T_2} \frac{C_V\,dT}{T}$ の比は，$C_p/C_V = \gamma$ に等しい．ただし，$C_V = \text{const.}$，$C_p = \text{const.}$ とする．



［**別解**］　問題［7］の解（1）または（2）の S を T, V の関数または T, p の関数とみて $(\Delta S)_p, (\Delta S)_V$ を計算してもよい．

【10】　$pv = f(T)$，また内部エネルギー（単位質量当りの）を $u(T)$ と書くと，題意から $f(T), u(T)$ は温度 T（絶対温度を用いる）のみの関数である．熱力学の基本式 $ds = (du + p\,dv)/T$ から

$$\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p = 0 \qquad (1)$$

が導かれる（例題［2］参照）．この式に v を掛けて考えると，

$$T\frac{df(T)}{dT} - f(T) = 0 \qquad (2)$$

が成り立つことがわかる．これを積分すると

$$f(T) = (\text{温度によらない定数}) \times T \qquad (3)$$

となる．この温度によらない定数はもちろん体積にもよらないことは題意から明らかであるから，熱力学的に状態方程式が

$$pv = AT \qquad (A\text{ は定数}) \qquad (4)$$

の形であることが推論された．

【11】 $(\partial U/\partial V)_\theta = 0$ から $dU = g(\theta)\,d\theta$ とおいてよい．準静的過程に対して $d'Q = dU + p\,dV = g(\theta)\,d\theta + p\,dV$ を，$f(\theta)$ で割ると，

$$\frac{d'Q}{f} = \frac{g(\theta)\,d\theta}{f} + \frac{p\,dV}{f} = \frac{g(\theta)\,d\theta}{f(\theta)} + \frac{dV}{V}$$

これは明らかに完全微分である．ゆえに

$$d'Q/f = dS$$

とおけば S は状態関数．可逆 Carnot サイクルを考えると，高熱源 θ_1 から吸収する熱量 Q_1 と低熱源 θ_2 に与える熱量 Q_2 の比は

$$\oint dS = Q_1/f(\theta_1) - Q_2/f(\theta_2) = 0$$

から決まる．すなわち，$Q_2/Q_1 = f(\theta_2)/f(\theta_1)$．ゆえに絶対温度の定義（§ 2.5）により $f(\theta) = \text{const.} \times T$（別解： 問題［10］参照）．

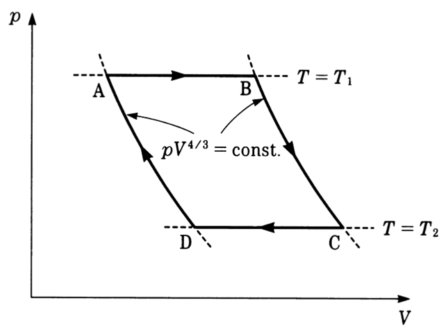
【12】 体積 V の輻射場の内部エネルギーを U，エントロピーを S とすれば

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \left\{d(\sigma T^4 V) + \frac{1}{3}\sigma T^4\,dV\right\}\Big/T$$

$$= 4\sigma T^2 V\,dT + \frac{4}{3}\sigma T^3\,dV = d\left(\frac{4}{3}\sigma T^3 V\right) \qquad (1)$$

$$\therefore\quad S = \frac{4}{3}\sigma T^3 V + \text{const.}, \qquad \text{エントロピー密度}\quad s = \frac{4}{3}\sigma T^3 \qquad (2)$$

等温変化では u 一定，ゆえに p 一定．断熱変化では $T^3V =$ 一定，したがって $pV^{4/3} =$ 一定．ゆえに Carnot サイクルは図のような形になる．等温過程 A → B，C → D で吸収または放出する熱量 Q_1, Q_2 を求めれば，（第 1 章 問題［20］の解 参照）．



$$Q_1 = \int_A^B (dU + p\,dV)$$

$$= \frac{4}{3}\sigma T_1^4 (V_B - V_A)$$

$$Q_2 = \frac{4}{3}\sigma T_2^4 (V_C - V_D)$$

また $V_B T_B^3 = V_C T_C^3$, $V_A T_A^3 = V_D T_D^3$，すなわち $V_B T_1^3 = V_C T_2^3$, $V_A T_1^3 = V_D T_2^3$．ゆえに

$Q_1/T_1 = Q_2/T_2$ が確かめられる．このサイクルを一回りするときの仕事は $\frac{4}{3}\sigma T_1^3(T_2 - T_1)(V_A - V_B)$ となり，もちろん $Q_1 - Q_2$ に等しい．

【13】 常磁性体の準静的過程に対し，第１法則 $d'Q = dU - d'A$ は $d'A = H\,dM$（第１章 例題［１］参照）により

$$d'Q = dU - H\,dM \tag{1}$$

（単位体積の物質を考える）．ここで U は M によらず温度のみの関数である．$M = \chi H$，したがって $H = M/\chi = M\theta$ とおく．χ，あるいは θ は M によらず，したがって，温度だけの関数である．（１）を θ で割り，

$$\frac{d'Q}{\theta} = \frac{dU}{\theta} - M\,dM = dS \tag{2}$$

とおけば S は完全微分．ゆえに $\theta = 1/\chi$ は $d'Q$ に対する積分分母である．これが温度のみの関数であることから，これが絶対温度に比例することがわかる．実際，この常磁性体について Carnot サイクルをつくると，等温過程で高熱源から吸収する熱量 Q_1 と，低熱源に与える熱量 Q_2 の比は $0 = \oint dS = \oint d'Q/\theta = Q_1/\theta_1 - Q_2/\theta_2$ から $\theta_1 : \theta_2$ となる．§ 2.5 の定義により，θ は T に比例する．

【14】（第１章 例題［７］とちがう解き方を示す．）（ｉ） エントロピーを S とすれば

$$\text{断熱圧縮率}\ \kappa_S \equiv -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S, \qquad \text{等温圧縮率}\ \kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{1}$$

(1.23) を応用して

$$\kappa_S = +\frac{1}{V}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p \tag{2}$$

S を T, V の関数とみれば，$S(T, V) = S(T(p, V), V)$ であるから

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \tag{3}$$

また $S(T, p) = S(T(p, V), p)$ とみれば

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \tag{4}$$

（３），（４）を（２）に入れると，

$$\kappa_S = \frac{C_V}{VC_p}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = -\frac{C_V}{C_p V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{C_V}{C_p}\kappa_T \tag{5}$$

この第２式から第３式への変形には，また (1.23) を応用した．

（ii） 断熱磁化率 $\chi_S = (\partial M/\partial H)_S$，等温磁化率 $\chi_T = (\partial M/\partial H)_T$ に対し，（ｉ）と同様にすれば（$V \to M$，$-p \to H$ とおきかえよ），$\chi_S = (C_M/C_H)\chi_T$ を得る．

【15】（ｉ） 例題［２］の解に証明ずみ．以下別証：

$$dU = T\,dS - p\,dV = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right\} dV \tag{1}$$

$$\therefore\quad \frac{\partial}{\partial V}\left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\right\} = \frac{\partial}{\partial T}\left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p\right\}, \quad \text{すなわち}\quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \tag{2}$$

これを（１）から得られる $\partial U/\partial V$ の式に代入すると，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p$$

（ii）（2.16）に $H = U + pV$ を入れれば

$$dS = \frac{1}{T}(dH - V\,dp) \qquad (3)$$

$$\therefore\quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - \frac{V}{T}$$

これから $\partial^2 S/\partial p\,\partial T = \partial^2 S/\partial T\,\partial p$ を作れば

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{V}{T}\right)\right)_p = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$$

別解としては，$dH = d(U + pV) = T\,dS + V\,dp$ により上の（i）のやり方にしたがってもよい．

【16】（i）定義により，$c_v = (d'q)_v/dT$，また第2法則（2.12）から $d'q = T\,ds$，

$$\therefore\quad c_v = T\,(\partial s/\partial T)_v \qquad \text{同様に} \qquad c_p = T\,(\partial s/\partial T)_p$$

（ii）（2.16）の

$$du = T\,ds - p\,dv \qquad (1)$$

から $(\partial u/\partial T)_v = T\,(\partial s/\partial T)_v$，

$$\therefore\quad \partial^2 u/\partial v\,\partial T = T\,\partial^2 s/\partial v\,\partial T$$

また $h = u + pv$ に対しては

$$dh = T\,ds + v\,dp \qquad (2)$$

これについて上と全く同様にして第2式が得られる．

（iii）第1式は問題［15］の解の（2）で証明ずみ．第2式の証明：（1）から

$$(\partial u/\partial p)_T = T\,(\partial s/\partial p)_T - p\,(\partial v/\partial p)_T, \qquad (\partial u/\partial T)_p = T\,(\partial s/\partial T)_p - p\,(\partial v/\partial T)_p$$

この第1式を T で，第2式を p で微分して等しいとおけば，$(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p$ がでる．

［**別解**］（2）を用い，p, T を独立変数として，s が完全微分である条件を作れば例題［2］と平行に証明できる．

【17】（i）前問の（i）により

$$c_p - c_v = T\left\{\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p - \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right\} \qquad (1)$$

$s(T, v(T, p))$ とみて

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \qquad (2)$$

であるから，$c_p - c_v = T\left(\dfrac{\partial s}{\partial v}\right)_T\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_p$，これにMaxwellの関係式 $\left(\dfrac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v$（（前問（iii））を入れて

$$c_p - c_v = T\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \qquad (3)$$

が得られる．次に（1.23）を応用した関係 $\left(\dfrac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\dfrac{\partial v}{\partial T}\right)_p \Big/ \left(\dfrac{\partial v}{\partial p}\right)_T$

を用い，α, β の定義によって書き直せば答を得る．（別解：第1章 問題［16］の（ii）式に問題［15］の（i）を入れよ．）

（ii）
$$c_p = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_p$$
$$\therefore\quad \left(\frac{\partial c_p}{\partial p}\right)_T = T\frac{\partial^2 s}{\partial p\,\partial T} = -T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -T\left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p$$
ただし，Maxwell の関係式 $(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p$（問題［16］（iii））を用いた．同様に $(\partial s/\partial v)_T = (\partial p/\partial T)_v$（問題［16］（iii））を用い
$$\left(\frac{\partial c_v}{\partial v}\right)_T = T\frac{\partial^2 s}{\partial v\,\partial T} = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v$$

【18】 理想気体 1 mol であるから内部エネルギー $U = C_V T + U_0$（C_V は定積モル比熱），エントロピー $S(T,p) = C_p \log T - R\log p + S_0$ である（問題［7］の解を見よ）．U_0, S_0 は付加定数．ゆえに Helmholtz 自由エネルギーは $F = U - TS = C_V T - C_p T\log T + RT\log p + U_0 - TS_0$，Gibbs自由エネルギーは $G = U - TS + pV = C_p T - C_p T\log T + RT\log p + U_0 - TS_0$ となる．$p = 1\,\mathrm{atm}$ から $p = 100\,\mathrm{atm}$ まで変化したとき（$T =$ 一定 $= 273 + 20 = 293\,\mathrm{K}$）のこれらの量の変化を
$$\Delta S = S(T,100) - S(T,1)$$
等とすると，
$$\Delta S = -R\log 100 = -R\log_{10}100/\log_{10}e \cong -4.6\,R \cong -9.2\,\mathrm{cal/deg}$$
$$\Delta F = \Delta G = RT\log 100 = 293R\log 100 \cong 2.7\,\mathrm{kcal}$$
（注） ここでは，C_V を一定としたがその必要はない．

【19】
$$V = a + bp + cp^2 \tag{1}$$
と書くと，
$$dV = (b + 2cp)dp \tag{2}$$
であるから，求める仕事 A は
$$A = -\int p\,dV = -\left(\frac{1}{2}bp^2 + \frac{2c}{3}p^3\right)\Bigg|_{p=1000}^{p=0} \tag{3}$$
となる．$b = -715\times 10^{-6}$，$c = 46\times 10^{-9}$ を入れると $A \cong 326.83\,\mathrm{atm\,cm^3/mol} \cong 33.116$ joul/mol が得られる．内部エネルギーの増し高 ΔU は，この変化に際して外から入る熱量を Q として
$$\Delta U = A + Q \tag{4}$$
で与えられる．準静的過程と考えて Q は
$$Q = \int T\,dS = T\int dS = T\int\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp = -T\int\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp \tag{5}$$
と表すことができる．（Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p$，問題［16］の（iii）を用いた．）ゆえに
$$Q = -298\times\left(4.5 + \frac{1}{2}\times 1.4\right)(\mathrm{atm\,cm^3/mol}) \cong -157.0\,(\mathrm{joul/mol}) \tag{6}$$
したがって，$\Delta U \fallingdotseq -123.9$ joul/mol である．

【20】 エントロピーの定義から $\Delta S = S_\mathrm{v} - S_\mathrm{i} = \int_{\mathrm{i}\to\mathrm{v}}\frac{d'Q}{T}$ である．ここで積分は状態 i（0 °C, 1 atm の氷）から状態 v（100°C, 1 atm の蒸気）まで準静的に変化する道筋に沿って，

外から入る熱量 $d'Q$ をそのときの温度 T で割ったものを総和することを意味する．i から v の過程は i → w_0(0 °C, 1 atm の水) → w_{100}(100°C, 1 atm の水) → v と分けて考えてよい．

i → w_0 では

$$\int_{i\to w_0}\frac{d'Q}{T}=\frac{1436}{273}\,\mathrm{cal/(deg\ mol)}\cong 5.26\ \mathrm{cal/(deg\ mol)} \tag{1}$$

w_0 → w_{100} では平均の熱容量を C_p として

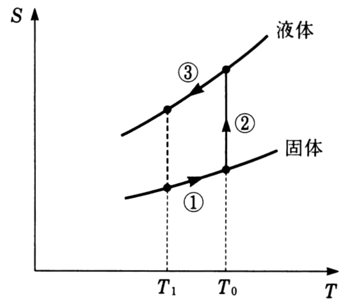
$$\int_{w_0\to w_{100}}\frac{d'Q}{T}=C_p\int_{w_0\to w_{100}}\frac{dT}{T}=18.05\log\frac{373}{273}\ \mathrm{cal/(deg\ mol)}$$
$$\cong 5.63\ \mathrm{cal/(deg\ mol)} \tag{2}$$

ここで $\log(373/273)\cong\log 1.366\cong 0.312$ とした．w_{100} → v では

$$\int_{w_{100}\to v}\frac{d'Q}{T}=972\times\frac{10}{373}\ \mathrm{cal/(mol\ deg)}\cong 26.1\ \mathrm{cal/(deg\ mol)} \tag{3}$$

(1), (2), (3) を加えて，求めるエントロピー差は $\Delta S\cong 37.0\,\mathrm{cal/(deg\ mol)}$ となる．

【21】 温度 T_1 の固体状態から次の道筋を通って温度 T_1 の過冷却液体状態に準静的に変化すると考える：T_1 の固体 $\xrightarrow{①}$ T_0 の固体 $\xrightarrow{②}$ T_0 の液体 $\xrightarrow{③}$ T_1 の液体．



① の過程でのエントロピー増加は

$$\int_{T_1}^{T_0}\frac{d'Q}{T}=Mc_s\log\frac{T_0}{T_1}$$

② の過程でのエントロピー増加は $\dfrac{MQ_0}{T_0}$．

③ の過程でのエントロピー増加は

$$\int_{T_0}^{T_1}\frac{d'Q}{T}=-\,Mc_l\log\frac{T_0}{T_1}$$

である．したがって，温度 T_1 の過冷却液体状態は同じ温度の固体状態より $\dfrac{MQ_0}{T_0}-M(c_l-c_s)\log\dfrac{T_0}{T_1}$ だけ多くのエントロピーをもっている．

【22】 Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial p)_T=-(\partial V/\partial T)_p$ が成り立つから，求めるエントロピー増加は

$$\int dS=\int_{p_A}^{p_B}\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp=-\int_{p_A}^{p_B}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp$$
$$=-\left\{a\,(p_B-p_A)+\frac{1}{2}\,b\,(p_B{}^2-p_A{}^2)+\frac{c}{3}\,(p_B{}^3-p_A{}^3)\right\}$$

【23】 $dS=(\partial S/\partial T)_V\,dT+(\partial S/\partial V)_T\,dV=0$ の条件から，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S=-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V$$

((1.23) の例)．ここで定積熱容量 $C_V=T(\partial S/\partial T)_V$，および Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial V)_T=(\partial p/\partial T)_V$（問題［16］の（iii)）を用いれば

$$V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_s \equiv \left(\frac{\partial T}{\partial \log V}\right)_s = -\frac{VT}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V$$

(気体では $(\partial p/\partial T)_V > 0$，ゆえに断熱膨張で温度は下がる．膨張して外に仕事をするから冷える！)．

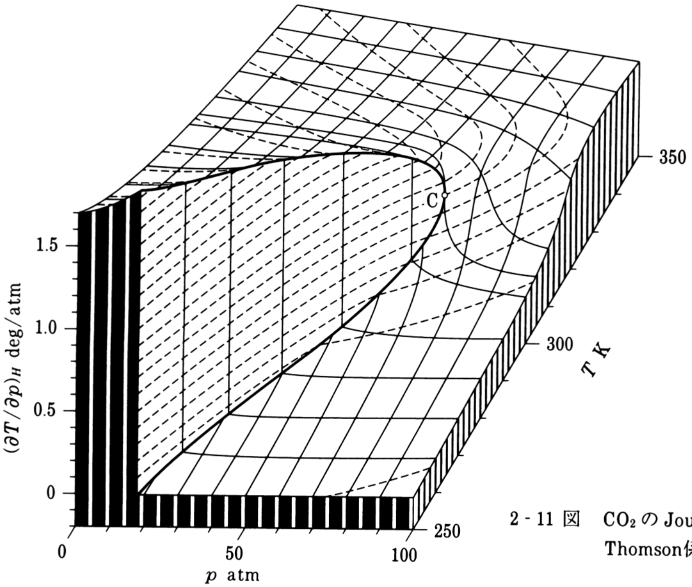
【24】 第1章 例題［9］で $H = \mathrm{const.}$ であることを示した．したがって，圧力差 p が小さいときの温度変化を与える公式は $dH = 0$ の条件から $\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$. $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_p$，および 公式 $\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + V$（問題［15］の（ii））により

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left\{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right\}\Big/ C_p \qquad (1)$$

状態方程式 $pV = RT(1 + Bp)$ を（1）に入れて

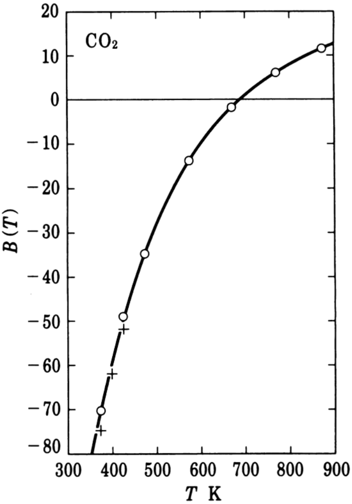
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left(T\frac{dB}{dT} - B\right)\Big/ C_p \qquad (2)$$

となる．"第2ビリアル係数" B と T とのグラフにおいて原点から引いた切線の切点をIとすれば，T_I の上下で Joule - Thomson 係数は符号を変える．T_I は圧力 p の関数である．T_I を Joule - Thomson 効果の**逆転温度**という．



2-11図　CO_2 の Joule-Thomson係数

2 - 11 図に CO_2 の Joule - Thomson 係数の p, T 依存性を表すレリーフを示す.



2 - 12 図

【25】 自由膨張で，かつ断熱であるから（これは不可逆過程である），$U = \text{const.}$, したがって前 2 問と同様に（(1.23)，および問題［15］の（ii）を用いて）

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_U = -\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$$
$$= \frac{1}{C_V}\left\{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right\}$$

【26】 準静的過程に対して

$$d'Q = dU - H\,dM \qquad (1)$$

（単位体積の物質を考える）．温度 T_1 で等温的に磁化する場合，題意により

$$dU = 0, \qquad M = CH/T_1$$

$$\therefore \quad Q = -\int_0^{H_1} H\,d\left(\frac{CH}{T_1}\right) = -\frac{C}{2T_1}H_1^2$$

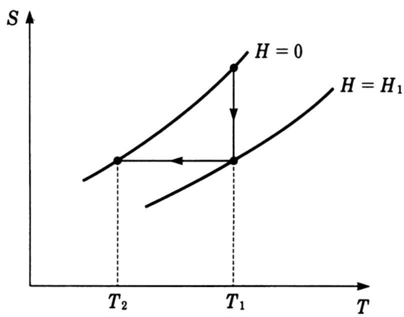
すなわち，$-Q = CH_1^2/(2T_1)$ だけの熱が発生する．

エントロピー S は

$$dS = \frac{1}{T}(dU - H\,dM)$$
$$= 4aT^2\,dT - C\frac{H}{T}d\left(\frac{H}{T}\right)$$

から

$$S = \frac{4}{3}aT^3 - \frac{C}{2}\left(\frac{H}{T}\right)^2 + \text{const.} \qquad (2)$$



断熱的に H を H_1 から $H = 0$ に変えるとき，S が不変であるから，

$$\frac{4}{3}aT_2^3 = \frac{4}{3}aT_1^3 - \frac{C}{2}\left(\frac{H_1}{T_1}\right)^2, \qquad \therefore \quad T_2^3 = T_1^3 - \frac{3C}{8a}\left(\frac{H_1}{T_1}\right)^2 \qquad (3)$$

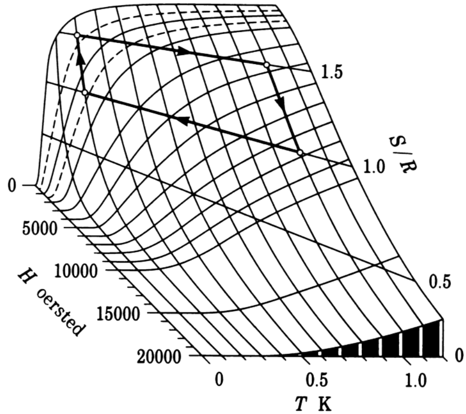
$C > 0$，$a > 0$ であるから $T_2 < T_1$，H_1 が小さく，$T_1 - T_2 \ll T_1$ の場合には

$$\varDelta T = T_2 - T_1 \cong -\frac{CH_1^2}{8aT_1^4}$$

（注） 断熱消磁は 1 K 以下の極低温を作りだすのに利用される．2 - 13 図には鉄アンモニ

ウムミョウバンのエントロピー（電子スピンによるもの）を磁場および温度に対して描いたレリーフを示す．このような常磁性塩を作業物質とするCarnotサイクル（図中に太線で示したような径路を回る）を使うと磁気冷却器が作れる．実際0.2 Kの程度の温度を保つのに成功している．

（3）によると，与えられた T_1 に対し H_1 を十分大きくとると T_2 が負になることになっている．しかし，実は（2）は熱力学第3法則に矛盾し，0 Kの近傍では正しくないので，T_2 が負になるような場合にこの計算を用いることはできない．実際には，断熱消磁ではどんな $T_1(>0)$ から出発して，どんなに H_1 を大きくしても到達する温度 T_2 は有限であり，0 Kは実現されない（第3章 問題［26］参照）．



2-13 図

【27】 単位体積について考える．

$$dS = \frac{1}{T}(dU - H\,dM) \qquad (1)$$

から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M, \qquad \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - \frac{H}{T} \qquad (2)$$

$\dfrac{\partial^2 S}{\partial M\,\partial T} = \dfrac{\partial^2 S}{\partial T\,\partial M}$ の条件式（積分可能条件）は，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = -T^2\left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{H}{T}\right)\right)_M \qquad (3)$$

を与える（問題［15］の（i）との対応を考えよ）．$M = f(H/T)$ によりこの右辺は0（M が一定なら H/T も一定値をとる）．

$$\therefore \quad (\partial U/\partial M)_T = 0$$

（1）は

$$dS = \frac{1}{T}\,dU(T) - \frac{H}{T}f'\left(\frac{H}{T}\right)d\left(\frac{H}{T}\right)$$

積分して

$$S = \int \frac{dU(T)}{T} - \int^{H/T} x\,f'(x)\,dx + \text{const.}$$
$$= g(T) - \frac{H}{T}f\left(\frac{H}{T}\right) + \int_0^{H/T} f(x)\,dx + \text{const.} \qquad (4)$$

【28】 温度 T の物体から $d'Q = C\,|dT| = -\,C\,dT\;(dT < 0)$ の熱量を奪い，熱源 T_0 に $d'Q_0 = d'Q \times (T_0/T)$ の熱を与え，その際外界に

$$d'W = d'Q - d'Q_0 = \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q$$

の仕事をなす Carnot サイクルをはたらかせる．これを順次にはたらかせることにより，**可逆的**にその物体から熱を奪い，外界に仕事をし，遂にその物体の温度を T_0 に下げることができる．その際になされる仕事の総量は

$$W = \int d'W = \int \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) d'Q = -\int_{T_1}^{T_0} \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) C\,dT$$
$$= C\left\{(T_1 - T_0) - T_0 \log \frac{T_1}{T_0}\right\}$$

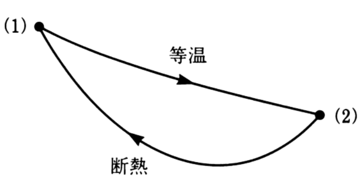
最大仕事の原理により，このような可逆過程で得られる仕事が最大である．（直接物体を低温度の熱源に接触させれば仕事は全然得られない．）

【29】 （前問の逆である．）25°C(298 K) の室を 25°Cの熱源と考える．最初 25°Cにあった水 1 ton を 0 °C(273 K) に冷やすためには，この水から奪った熱をその熱源に捨てなければならないが，そのためには外から仕事を与えなければならない．その仕事は，たとえば Carnot サイクルを補助に用い可逆的に行った場合に最小で，

$$W_1 = \int_{298}^{273} \left(\frac{298}{T} - 1\right) d'Q = \int_{298}^{273} \left(\frac{298}{T} - 1\right)(-\,C\,dT)$$
$$= C\left\{298 \log \frac{298}{273} - (298 - 273)\right\} \qquad (1)$$

（温度 T の物体から熱 $d'Q$ を奪い，外から $d'W$ の仕事を与え，$d'Q' = d'Q + d'W$ の熱を $T'\,(> T)$ の熱源に与える．$d'Q/T - d'Q'/T' = 0$，$\therefore\quad d'W = d'Q\cdot(T' - T)/T$．ここで $d'Q = -\,C\,dT$，$C =$ 熱容量．）氷を作るために潜熱 L を 0 °Cの水から奪い，25°C の外界に出すためには最小 $W_2 = L \times (298 - 273)/273$ の仕事を要する．問題の最小仕事 W は $W = W_1 + W_2$．熱の仕事当量を 4.18 joul/cal として $W_1 = 4.64 \times 10^6$ joul，$W_2 = 35.8 \times 10^6$ joul，$W = 40.4 \times 10^6$ joul．必要な電力量は $40.4 \times 10^6/(3.6 \times 10^6) = 11.2$ kilowatt·hour．電気料金は約 135 円．

【30】 Carathéodory の原理が否定されるとすれば，Thomson の原理も否定されることを示せばよい．いまある熱的に一様な体系が等温的に状態（1）から状態（2）に正の熱量 Q を吸収して移ったとする．系の内部エネルギーを U_1, U_2，このとき受けとる仕事を A とすると，第 1 法則（1.2）により



$$Q = U_2 - U_1 - A \qquad (1)$$

が成り立つ．次に状態（2）から状態（1）に断熱的に体系を移す．これは Carathéodory の原理が否定されれば常に可能である．この断熱過程で受けとる仕事を A' とすると，第 1 法則から

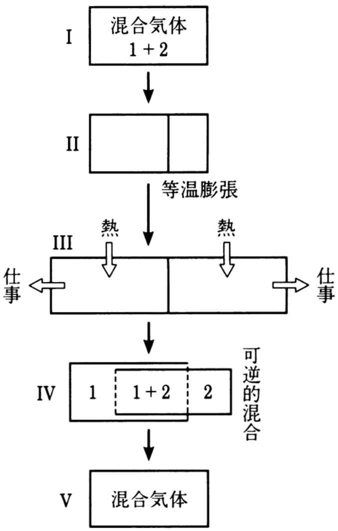
$$0 = U_1 - U_2 - A' \qquad (2)$$

が成り立つ．（1）式と（2）式から

$$Q = -(A + A') \qquad (3)$$

が得られる．この循環過程（1）→（2）→（1）で体系は一つの温度の物体（外界）から正の熱量 Q を受けとり，これと等しい量の正の仕事 $-(A + A')$ を外に出したことになる．これは Thomson の原理の否定である．

［**別解**］ エントロピーを陽に用いれば簡単である．Clausius（または Thomson）の原理が成り立つということは，ある状態量 S が存在して T を絶対温度とすれば $d'Q/T = dS$ と表すことができることを意味する．断熱変化 $d'Q = 0$ では $dS = 0$ で，dS は S の完全微分を意味するから，この方程式は $S = a$(一定) なる解をもつ．すなわち考えている状態変数（たとえば x, y, z）の空間においてある曲面の群を決めることになる．初めの状態が (x_0, y_0, z_0) であると，$S(x_0, y_0, z_0) = a$ となるように a をとれば，この面は (x_0, y_0, z_0) を通る面である．ゆえに (x_0, y_0, z_0) から出発する断熱可逆変化の道筋はすべてこの面上にのっていることになり，この面以外の点は断熱可逆変化では到達できない．ゆえに点 (x_0, y_0, z_0) を中心として任意の球を考えたとき，その中には必ず断熱変化では到達できない点が含まれている．すなわち Carathéodory の原理が成立する．(Carathéodory の原理はさらに断熱不可逆過程をも含む．Clausius または Thomson の原理から出発し，Clausius の不等式を証明することにより，断熱不可逆過程ではエントロピー S が増大することを知った．したがって，(x_0, y_0, z_0) に相当する最初の状態に対し，S が減少する側の状態，すなわち $S = a$ の曲面の片側の状態は断熱不可逆過程で到達できない．したがって，任意の状態の任意の近傍に，断熱可逆，あるいは断熱不可逆過程では到達しえない状態が必ず存在するという主張は正しい．)



【31】 それぞれ n_1 mol，n_2 mol の 2 種の理想気体の混合気体を考え，その体積を V，温度を T，圧力を p とする．拡散混合が可逆であるとすれば，ほかに何の効果も残さず，これを $(V_1 = Vn_1/(n_1 + n_2), T, p)$，$(V_2 = Vn_2/(n_1 + n_2), T, p)$ の純粋気体 1，2 に分離することができる（図 I → II）．次に，おのおのを等温的に膨張させ体積を V に広げる．この際，温度 T の熱源から吸収した熱は仕事として外に与えられる (II → III)．次におのおのの箱の底面を半透壁とし（例題［5］），(仕事も熱の出入りもなしに) 箱をいれことして動かし，可逆的に 1，2 を混合させ（III → IV → V ＝ I），最初の状態 I にもどすことができる．この全過程で，II → III にお

いて一つの熱源から得た熱がすべて仕事に転換され，そのほかの効果はない．これは Thomson の原理に違反する．

【32】 この体系の受けとる熱量 $d'Q$ は各部分の受けとるもの $d'Q'$，$d'Q''$ の和である．第1法則により

$$d'Q' = C_V'\,dT' + p'\,dV'$$
$$d'Q'' = C_V''\,dT'' + p''\,dV''$$

が成り立つ．この二つの部分は滑りピストンでつり合っているのであるから，これらの圧力 p', p'' は常に等しい（$p' = p'' = p$）．理想気体の式 $pV = RT$ を用いて dV', dV'' をそれぞれ dT', dp；dT''，dp で表す（$dV/V = dT/T - dp/p$ に $pV = RT$ を掛け，$p\,dV = R\,dT - RT\,dp/p$ を得る）．

$$d'Q = d'Q' + d'Q''$$
$$= (C_V' + R)dT' + (C_V'' + R)dT'' - \frac{R}{p}(T' + T'')dp \qquad (1)$$

すなわち，この体系では $d'Q$ は T', T'', p の3変数の微分形式となる．3変数の微分形式

$$X_1\,dx_1 + X_2\,dx_2 + X_3\,dx_3 \qquad (2)$$

が積分因子をもつための条件（注1参照）

$$X_1\left(\frac{\partial X_3}{\partial x_2} - \frac{\partial X_2}{\partial x_3}\right) + X_2\left(\frac{\partial X_1}{\partial x_3} - \frac{\partial X_3}{\partial x_1}\right) + X_3\left(\frac{\partial X_2}{\partial x_1} - \frac{\partial X_1}{\partial x_2}\right) = 0 \qquad (3)$$

を適用してみる．$x_1 = T'$，$x_2 = T''$，$x_3 = p$；$X_1 = C_V' + R$，$X_2 = C_V'' + R$，$X_3 = -\dfrac{R}{p}(T' + T'')$ とおいて（3）の左辺は

$$-(C_V' + R)\frac{R}{p} + (C_V'' + R)\frac{R}{p} = \frac{R}{p}(C_V'' - C_V') \qquad (4)$$

となり，これは条件 $C_V' \neq C_V''$ によりゼロとなりえないことがわかる．ゆえに（1）の $d'Q$ は積分因子をもたない．

（注1） $\lambda(X_1\,dx_1 + X_2\,dx_2 + X_3\,dx_3) = d\phi(x_1, x_2, x_3)$ となるような $\lambda(x_1, x_2, x_3)$（積分因子）が存在するとすれば，

$$\partial\phi/\partial x_1 = \lambda X_1, \qquad \partial\phi/\partial x_2 = \lambda X_2, \qquad \partial\phi/\partial x_3 = \lambda X_3$$

$\partial^2\phi/\partial x_1\,\partial x_2 = \partial^2\phi/\partial x_2\,\partial x_1$ 等の条件を作り，これらから λ を消去すれば（3）が積分可能の必要条件として得られる．

（注2） 温度が一様でない体系については $d'Q$ に対して積分因子は必ずしも存在しないことの例である．$d'Q$ が積分因子をもつことを第2法則からいえるためには，その系が**熱的に一様**であることが必要である．

【33】 体系の単位質量当りの内部エネルギーを u，エントロピーを s とする．

$$du = T\,ds - p\,dv \qquad (1)$$

において

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT = g(T)\,dT \qquad (g(T)\text{ は }T\text{ のみの関数}) \qquad (2)$$

であるならば，$T\,ds = g(T)\,dT + p\,dv$ で，定義により

$$c_v = T(\partial s/\partial T)_v = g(T) \tag{3}$$

ゆえに c_v は T のみの関数である（(i) の証明）.（1）を $dv = (T/p)ds - \{g(T)/p\}dT$ として,

$$(\partial v/\partial T)_p = (T/p)(\partial s/\partial T)_p - g(T)/p \tag{4}$$

および

$$(\partial v/\partial p)_T = (T/p)(\partial s/\partial p)_T \tag{5}$$

が成り立つ．一方,（1）から

$$(\partial u/\partial T)_p = T(\partial s/\partial T)_p - p(\partial v/\partial T)_p, \qquad (\partial u/\partial p)_T = T(\partial s/\partial p)_T - p(\partial v/\partial p)_T$$

を作り，前者を p で，後者を T で偏微分して等しいとすることにより

$$(\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p \tag{6}$$

が示される．（6）を（5）に入れて

$$(\partial v/\partial p)_T = -(T/p)(\partial v/\partial T)_p \tag{7}$$

が得られる．

$$dv = (\partial v/\partial p)_T\, dp + (\partial v/\partial T)_p\, dT \tag{8}$$

に（7）を入れると

$$dv = (\partial v/\partial T)_p \{dT - (T/p)\, dp\} \tag{9}$$

いま $x = p/T$ として p を x と T の関数とみると

$$dp = T\, dx + x\, dT \tag{10}$$

（9）と（10）から

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \left(-\frac{T^2}{p}\, dx\right) \tag{11}$$

が得られる．(11) は v の全微分が x の微分だけで書き表されることを示すもので，v が x すなわち p/T のみの関数であることを示す（(ii) の証明）．$T(\partial s/\partial T)_p = c_p$ であるから（3），（4）から

$$c_p - c_v = p\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \tag{12}$$

が得られる．v が $x = p/T$ のみの関数であるから $(\partial v/\partial T)_p = (dv/dx)(\partial x/\partial T)_p = -(dv/dx)(p/T^2)$. ゆえに $c_p - c_v = -x^2(dv/dx)$, したがって $c_p - c_v$ は x のみの関数である．

【34】 C_V = 定積モル比熱 $= (\partial U/\partial T)_V$, U = 1 mol 当りの内部エネルギー，V = 1 mol 当りの体積とすれば,

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial T} = \frac{\partial}{\partial T}\left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right\}$$
$$= T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \tag{1}$$

(問題［15］の（i）)．van der Waals の式（1.17）は

$$p = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V^2} \tag{2}$$

と書かれるから,（1）の右辺は0，ゆえに C_V は V によらず T だけの関数である．

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV$$
$$= C_V\,dT + \left\{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p\right\} dV$$
$$= C_V\,dT + \frac{a}{V^2}\,dV \qquad (3)$$

これを積分して

$$U = \int^T C_V\,dT - \frac{a}{V} + U_0 \qquad (U_0 \text{ は定数}) \qquad (4)$$

$$dS = \frac{1}{T}\,dU + \frac{p\,dV}{T} = \frac{C_V}{T}\,dT + \frac{R}{V-b}\,dV \qquad (5)$$

$$\therefore \quad S = \int^T \frac{C_V}{T}\,dT + R\log(V-b) + S_0 \qquad (S_0 \text{ は定数}) \qquad (6)$$

【35】 $C_V = \text{const.}$ とすれば，前問の解の（4）から U の式は明らか．断熱準静的変化では前問の解の（5）から

$$dS = \frac{C_V}{T}\,dT + \frac{R}{V-b}\,dV = 0$$

題意により $C_V = R/(\gamma-1)$ であるから

$$\frac{dT}{T} + \frac{\gamma-1}{V-b}\,dV = 0, \qquad \therefore \quad T(V-b)^{\gamma-1} = \text{const.}$$

これに van der Waals の式を入れれば

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V-b)^{\gamma} = \text{const.}$$

真空中に断熱膨張（不可逆！）させるとき $U = \text{const.}$ であるから明らかに

$$T_2 - T_1 = \frac{a}{C_V}\left(\frac{1}{V_2} - \frac{1}{V_1}\right)$$

【36】 Joule - Thomson 係数は問題［24］の解に与えたように

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \left\{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V\right\}\Big/ C_p \qquad (1)$$

である．van der Waals の式を $1/V^2$ までの近似で $p \cong nRT/V + n^2(RTb-a)/V^2$ と表し，$(\partial V/\partial T)_p$ を計算すると

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cong \frac{V}{T}\,\frac{1+\dfrac{nb}{V}}{\left\{1+\dfrac{2n}{V}\left(b-\dfrac{a}{RT}\right)\right\}} \cong \frac{V}{T}\left\{1+\frac{n}{V}\left(\frac{2a}{RT}-b\right)\right\} \qquad (2)$$

となるから

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H \cong \frac{1}{C_p}\left(\frac{2a}{RT} - b\right) \qquad (3)$$

となる．ここで C_p は定圧モル比熱である．$(\partial T/\partial p)_H = 0$ となる温度（逆転温度）を T_i とすれば（3）から

$$T_i = 2a/(Rb) \qquad (4)$$

臨界温度 T_c は $T_c = 8a/(27Rb)$ で与えられる（第 1 章 例題［8］）から $T_i = \dfrac{27}{4}\,T_c$．

【37】 $\left(\dfrac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p$（問題［15］の（ii））を利用するのがもっとも簡単である．$H = U + pV$，および V に与えられた展開式を代入すれば

$$(B + \beta) + 2(C + \gamma)p + \cdots = \frac{1}{p}(A - TA') + (B - TB') + (C - TC')p + \cdots$$

ここに $A' = dA/dT$ 等．両辺に p を掛けて $p \to 0$ の極限をとれば $A - TA' = 0$，これを積分して $A = \text{const.} \times T$．ゆえに実際の気体を用い，任意の温度における $\lim_{p\to 0} pV = A$ を p の有限な値に対する測定値から外挿して求めた A の値と，温度定点たとえば氷点における A の値 A_{Ice} との比 $A/A_{\text{Ice}} = T/T_0\,(T_0 = 273.15)$ とおけば絶対温度が定められる．

【38】 膨張の潜熱 L_p は $\delta Q = T\,\delta S$ により，

$$L_p \equiv T\,(\partial S/\partial p)_T = -\,T\,(\partial V/\partial T)_p \qquad (1)$$

(Maxwell の関係式問題［16］の（iii）を用いた)．いま T の代りに θ を用いると，

$$(\partial V/\partial T)_p = (\partial V/\partial \theta)_p \cdot (d\theta/dT)$$

これを（1）に入れると，

$$L_p = -\,(\partial V/\partial \theta)_p \cdot (T\,d\theta/dT)$$

したがって

$$\frac{d\log T}{d\theta} = -\left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p \Big/ L_p = -\frac{V\alpha(\theta)}{L_p(\theta)}$$

これを積分して

$$\log(T/T_0) = -\,V\int_{\theta_0}^{\theta}\alpha(\theta)\,d\theta \Big/ L_p(\theta) = f(\theta, \theta_0) \qquad (2)$$

右辺は実測値を数値積分して定められる．この関係で θ を T に換算できる．

【39】 問題［27］の解で得た式（3）に

$$H = M(T - \theta)/C \qquad (\because\ \ M = \chi H = CH/(T - \theta)) \qquad (1)$$

を代入すれば，

$$(\partial U/\partial M)_T = -\,\theta M/C \qquad (2)$$

が出る．また問題［27］の解の（2）の二つの式に T を乗じて，それぞれ M，T で微分すると Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial M)_T = -\,(\partial H/\partial T)_M$ が得られる．これから

$$(\partial C_M/\partial M)_T = T\,\partial^2 S/\partial T\,\partial M = -\,T(\partial^2 H/\partial T^2)_M = 0$$

ゆえに C_M は M によらず T のみの関数．したがって

$$dU = (\partial U/\partial T)_M\,dT + (\partial U/\partial M)_T\,dM = C_M\,dT - \theta M\,dM/C$$

を積分して

$$U = \int^T C_M\,dT - \frac{\theta M^2}{2C} + \text{const.}$$

また，

$$dS = (dU - H\,dM)/T = C_M\,dT/T - M\,dM/C$$

$$\therefore\quad S = \int^T \frac{C_M\,dT}{T} - \frac{M^2}{2C} + \text{const.}$$

【40】 体系の内部エネルギーを U，エントロピーを S として，第 1，第 2 法則から

$$dU = T\,dS - p\,dV + H\,dI \qquad (1)$$

が成り立つ．I は体系の磁気モーメントである．変数を T, p, H と考えるが，いま常に $T=\text{const.}$ の過程だけを考えるので $T=$一定 を表す添字を省く．(1)から

$$\left.\begin{aligned}(\partial U/\partial p)_H &= T(\partial S/\partial p)_H - p(\partial V/\partial p)_H + H(\partial I/\partial p)_H\\ (\partial U/\partial H)_p &= T(\partial S/\partial H)_p - p(\partial V/\partial H)_p + H(\partial I/\partial H)_p\end{aligned}\right\} \tag{2}$$

を作り，これらの式をそれぞれ H, p で偏微分して得られる式に $\partial^2 X/\partial p\,\partial H = \partial^2 X/\partial H\,\partial p$ $(X=U, S, V, I)$ の関係式を用いると，ただちに

$$(\partial V/\partial H)_p = -(\partial I/\partial p)_H \tag{3}$$

が得られる．$T=$一定 の添字をつければ (3) が求める関係である．$I=\chi HV$ を (3) の右辺に入れ，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = -H\left\{V\left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T + \chi\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\}$$

を得る．ゆえに

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{p,T} = +H\left\{\beta\chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T\right\} \tag{4}$$

となる．両辺を H について 0 から H まで積分する．そのとき χ, $(\partial\chi/\partial p)_T$ の H に対する依存性は無視する．磁場を 0 から H とした結果，体積が V から $V+\varDelta V$ になったとすると

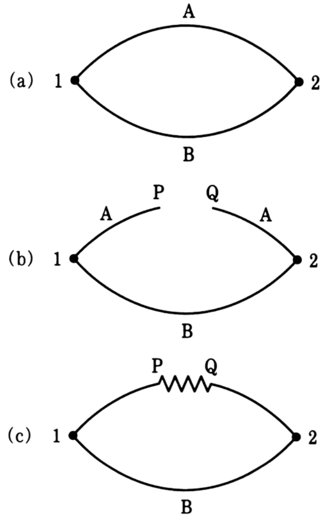
$$\log\frac{V+\varDelta V}{V} = \frac{1}{2}H^2\left\{\beta\chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T\right\} \tag{5}$$

$\varDelta V/V \ll 1$ として左辺を展開し，第 1 項のみを残して

$$\frac{\varDelta V}{V} = \frac{1}{2}H^2\left\{\beta\chi - \left(\frac{\partial \chi}{\partial p}\right)_T\right\}$$

が得られる．

【41】 電池が入っていないとすれば，図 (a) で B1A2B の向きに電流が流れるはずである．これは回路を図 (b) のように開いたとき P の電位が Q の電位よりも高いことを意味する．この電位差は P1B2Q と体系内をたどるときに生じているもので，E がちょうどこれを表している．PQ の間に高抵抗をつないで*，回路の電流を十分小さくしたとする，すなわち電気量の移動が十分ゆっくり行われるようにする．そうすると 1, 2 においての熱の発生，吸収は準静的に行われると考えられ，また Joule 熱の発生は無視できると考えられる．いま $+1$ の電気量が準静的に回路を B1A2B の向きに 1 回りする過程を考える．T_1, T_2 は一定に保っているのであるから，体系はもとの状態にもどるわ



* 温度が一様ならば，中間に他の金属が入っても事情が変らないことが実験的に知られている．

けで，その内部エネルギーには変化がない．したがって，第1法則によりこの過程で吸収した熱量と仕事の和はゼロである．吸収した熱量は1では $\Pi_{AB}(T_1)$，2では $-\Pi_{AB}(T_2)$，仕事は $+1$ の電荷が体系の中で E の電位差をのぼることになるから，外から $+E$ の仕事を吸収する．ゆえに

$$\Pi_{AB}(T_1) - \Pi_{AB}(T_2) + E = 0 \qquad (1)$$

この過程に対して Clausius の不等式は等式となり，

$$\frac{\Pi_{AB}(T_1)}{T_1} - \frac{\Pi_{AB}(T_2)}{T_2} = 0 \qquad (2)$$

となる．(1)，(2) を T_1 で微分して得られる式

$$d\Pi_{AB}(T_1)/dT_1 + dE/dT_1 = 0 \qquad (3)$$

$$d(\Pi_{AB}(T_1)/T_1)/dT_1 = 0 \qquad (4)$$

から

$$\frac{dE}{dT_1} \cong \frac{\Pi_{AB}}{T_1} \qquad (5)$$

が示される．

（注）　2種の金属の接点に電流が流れたとき，熱を発生または吸収する現象を **Peltier 効果**とよぶ．Π_{AB} は Peltier 熱とよばれるものであって，A，B の種類，接点の温度によって定まる．以上の説明は A，B 両金属内の温度勾配による **Thomson 効果**を無視したものである．A 金属の内部に温度差 ΔT があったとき，ΔT が負，すなわち温度の下がる方向に単位電流を流していると毎秒 $-\mu_A \Delta T$ の熱が発生する ($\mu_A > 0$) ことを A は正の Thomson 効果をもつといい，μ_A を Thomson 係数とよぶ．これは金属内の各部で起こるのであるから，(1) の式を

$$\Pi_{AB}(T_1) - \Pi_{AB}(T_2) + \int_1^2 \mu_A \Delta T - \int_2^1 \mu_B \Delta T + E = 0 \qquad (1)'$$

(2) の式を

$$\frac{\Pi_{AB}(T_1)}{T_1} - \frac{\Pi_{AB}(T_2)}{T_2} + \int_1^2 \mu_A \frac{\Delta T}{T} - \int_2^1 \mu_B \frac{\Delta T}{T} = 0 \qquad (2)'$$

と修正する必要がある．(1)′，(2)′ を用いても (5) の結果は変らない．

問題のように2種の金属の二つの接点の温度が異なるとき，電流の流れる現象を **Seebeck 効果**または**逆 Peltier 効果**という．

【42】 例題 [7] により，(i) 等温等積変化では $\delta W_{\min} = \delta F$，$(\partial[\delta F/T]/\partial T)_V = -\delta F/T^2 - \delta S/T = -\delta U/T^2$，また体積が一定（仕事がない）の条件により $\delta U = \delta' Q$．次に，(ii) 等温等圧変化では $\delta W_{\min} = \delta G$，$(\partial[\delta G/T]/\partial T)_p = -\delta G/T^2 - \delta S/T^2 = -\delta H/T^2$．また，圧力一定の条件によって，　$\delta H = \delta' Q$．

【43】 考える実在の気体の状態方程式を $pV = f(p, T) = A + Bp + Cp^2 + \cdots$ とする．関係式 $(\partial C_p/\partial p)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_p$（問題 [17] の (ii)）を用いて次の式を得る．

$$C_p - C_p^{(0)} = \int_0^p \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T dp = -\int_0^p \frac{T}{p}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial T^2}\right)_p dp$$

$C_p^{(0)}$ は $p=0$ のときの定圧モル比熱である．$A \propto T$，$A''(T) = 0$ であること（問題 [37] の解）に注意して，f の展開式を各項ごとに積分すれば，

$$C_p^{(0)} = C_p + TB''p + \frac{1}{2}TC''p^2 + \cdots \tag{1}$$

となる．ゆえに，与えられた温度において有限な p の値に対する測定値から，（1）式にしたがって $p=0$ に外挿すれば $C_p^{(0)}$ が求められる．

【44】 臨界状態を (p_c, V_c, T_c) とし，$p/p_c = \mathfrak{p}$，$V/V_c = \mathfrak{v}$，$T/T_c = \mathfrak{t}$ とおくと，

$$\mathfrak{p}(2\mathfrak{v}-1) = \mathfrak{t}\exp\left(2 - \frac{2}{\mathfrak{t}\mathfrak{v}}\right) \tag{1}$$

となる（第1章 問題［12］参照）．Joule-Thomson 係数 $(\partial T/\partial p)_H = 0$ の条件は $T\left(\dfrac{\partial V}{\partial T}\right)_p - V = 0$，すなわち

$$(\partial\mathfrak{v}/\partial\mathfrak{t})_{\mathfrak{p}} = \mathfrak{v}/\mathfrak{t} \tag{2}$$

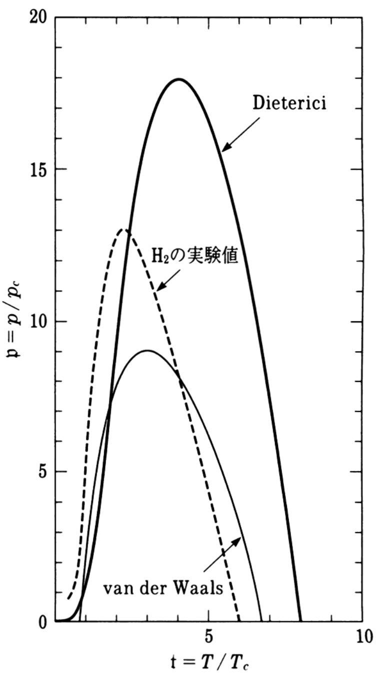
$\mathfrak{p}$ 一定として（1）を $\mathfrak{t}$ で微分し，$\partial\mathfrak{v}/\partial\mathfrak{t}$ を（2）によって $\mathfrak{v}/\mathfrak{t}$ でおきかえると，

$$\mathfrak{v} = 4/(8-\mathfrak{t}) \tag{3}$$

を得る．これを（1）に入れて $\mathfrak{v}$ を消去すると，

$$\mathfrak{p} = (8-\mathfrak{t})\exp\left(\frac{5}{2} - \frac{4}{\mathfrak{t}}\right) \tag{4}$$

これをプロットすれば2 - 14図のようになる．この逆転温度曲線の内側では $(\partial T/\partial p)_H > 0$（Joule - Thomson 膨張で冷たくなる）．外側では $(\partial T/\partial p)_H < 0$（熱くなる）．図に H_2 の実測曲線をも合わせて示す．



2 - 14 図

van der Waals 気体についても同様である．圧力，体積，温度を換算された変数 $\mathfrak{p}$，$\mathfrak{v}$，$\mathfrak{t}$ で表すと（第1章 例題［8］参照），状態方程式は

$$\left(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)\left(\mathfrak{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\mathfrak{t} \tag{5}$$

これから，

$$-\frac{6}{\mathfrak{v}^3}\left(\frac{\partial\mathfrak{v}}{\partial\mathfrak{t}}\right)_{\mathfrak{p}}\left(\mathfrak{v}-\frac{1}{3}\right) + \left(\mathfrak{p}+\frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)\left(\frac{\partial\mathfrak{v}}{\partial\mathfrak{t}}\right)_{\mathfrak{p}} = \frac{8}{3}$$

$$\therefore\quad \left(\frac{\partial\mathfrak{v}}{\partial\mathfrak{t}}\right)_{\mathfrak{p}} = \frac{8}{3}\Big/\left(\mathfrak{p} - \frac{3}{\mathfrak{v}^2} + \frac{2}{\mathfrak{v}^3}\right) \tag{6}$$

これを条件 $T(\partial V/\partial T)_p - V = 0$，すなわち

$$\mathfrak{t}\left(\frac{\partial\mathfrak{v}}{\partial\mathfrak{t}}\right)_{\mathfrak{p}} - \mathfrak{v} = 0 \tag{7}$$

に代入し，（5）を用いると，

$$\left(\mathfrak{p} + \frac{3}{\mathfrak{v}^2}\right)\left(\mathfrak{v} - \frac{1}{3}\right) = \frac{8}{3}\mathfrak{t}$$

$$= \mathfrak{v}\left(\mathfrak{p} - \frac{3}{\mathfrak{v}^2} + \frac{2}{\mathfrak{v}^3}\right)$$

$$\therefore\quad \mathfrak{p} = \frac{9}{\mathfrak{v}}\left(2 - \frac{1}{\mathfrak{v}}\right) \tag{8}$$

（8）を（5）に代入すると，

$$\frac{18}{\mathfrak{v}^2}\left(\mathfrak{v} - \frac{1}{3}\right)^2 = \frac{8}{3}\mathfrak{t}$$

$$\therefore\quad \mathfrak{v} = 1/(3 - 2\sqrt{\mathfrak{t}/3}) \tag{9}$$

（9）を（8）に代入して

$$\mathfrak{p} = 24\sqrt{3\mathfrak{t}} - 12\mathfrak{t} - 27 \tag{10}$$

を得る．これが $\mathfrak{p}$ - $\mathfrak{t}$ 面上の逆転点の軌跡である．これは $\mathfrak{p}$ - $\mathfrak{t}$ 面上で $\mathfrak{t} = 3$ で極大値 $\mathfrak{p} = 9$ をもち，図のようになる．

【45】 単位質量当りの体積を $v\,(= 1/\rho)$ とすると，Joule - Thomson 係数 μ は

$$\mu c_p = T\,(\partial v/\partial T)_p - v \tag{1}$$

で与えられる（問題［24］）．ここに T = 絶対温度．経験温度 θ で測った c_p，μ を c_p'，μ' とすれば

$$c_p' = c_p\,(dT/d\theta) \tag{2 a}$$

$$\mu' = (\partial\theta/\partial p)_h = \mu\,(d\theta/dT) \tag{2 b}$$

また
$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial v}{\partial \theta}\right)_p \frac{d\theta}{dT} \tag{3}$$

θ をこの気体温度計による温度とすれば $\theta = \text{const.} \times v$，$\therefore\ \ \partial v/\partial\theta = v/\theta$．

（1）は
$$\mu' c_p' = \frac{T}{\theta}\frac{d\theta}{dT}\,v - v$$

$$\therefore\quad \frac{d\log\theta}{d\log T} = 1 + \mu' c_p' \rho \equiv f(\theta) \tag{4}$$

$$\therefore\quad \log\frac{T_1}{T_0} = \int_{\theta_0}^{\theta_1} \frac{d\theta}{\theta\ f(\theta)} \tag{5}$$

ここに $f(\theta)$ は（4）の定義により，測定された密度 ρ，比熱 c_p'，Joule - Thomson 係数 μ' から既知．定点に対する T_0 を既知とすれば（5）の右辺を数値積分して T_1 と θ_1 の較正を行うことができる．

【46】 前問の解の（1）により，$T\,(\partial v/\partial T)_p = v + \mu c_p$，

$$\therefore\quad \frac{dT}{T} = \frac{dv}{v + \mu c_p} = \frac{dv}{v}\frac{1}{1 + \rho\mu c_p} = -\frac{d\rho}{\rho}\frac{1}{1 + \rho\mu c_p}$$

$d\log\rho/d\theta = -\alpha\,(1 + \alpha\theta)^{-1}\,(\alpha = 0.003669)$ を入れると

$$\log\frac{T}{T_0} = \int_0^t \frac{\alpha\,d\theta}{1 + \alpha\theta}\frac{1}{1 + \rho\mu c_p}$$

$$\therefore\quad \log\left(1 + \frac{100}{T_0}\right) = \int_0^{100} \frac{\alpha\,d\theta}{1 + \alpha\theta}\frac{1}{1 + \rho\mu c_p} \tag{1}$$

ところで $(1 + \rho\mu c_p)^{-1} \cong 1$ とすれば $T_0 \cong 1/\alpha$ が得られる．

$$(1 + \rho\mu c_p)^{-1} = 1 + f \tag{2}$$

とおくと（1）は，

$$\log\left(1 + \frac{100}{T_0}\right) = \log\,(1 + 100\alpha) + \alpha\int_0^{100} \frac{f(\theta)}{1 + \alpha\theta}\,d\theta \tag{3}$$

さらに，$T_0 = (1/\alpha) + x$ とおくと，（3）を変形して，

$$\log\left\{\left(1 + \frac{x\alpha}{1 + 100\alpha}\right)\Big/(1 + x\alpha)\right\} = \alpha\int_0^{100} \frac{f(\theta)}{1 + \alpha\theta}\,d\theta \tag{4}$$

$x\alpha$ および $x\alpha/(1 + 100\alpha)$ は，いずれも α と同程度の小さい量であるから，（4）の左辺を展開して x の1次だけをとると，（4）は

$$x\left(\frac{1}{1+100\alpha}-1\right)=\int_0^{100}\frac{f(\theta)}{1+\alpha\theta}\,d\theta\equiv\int_0^{100}g(\theta)\,d\theta \qquad (5)$$

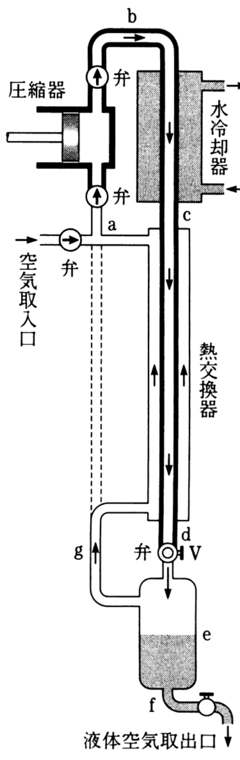
$g(\theta)\equiv f(\theta)/(1+\alpha\theta)$ を与えられた ρ，μ，c_p から計算すると右の表のようになる．ただし，ここに単位の換算に注意．$1\,\mathrm{cal}=4.19\times10^7\,\mathrm{erg}$，$1\,\mathrm{kg/cm^2}=0.98\times10^6\,\mathrm{c.g.s.}$，$\therefore$ $\rho\mu c_p=\rho\mu' c_p'\cdot4.19\times10^7/(0.98\times10^6)$．（$\mu'$，$c_p'$ は問題に与えられた単位での μ，c_p．）また，$g(\theta)$ をさほど精密に計算する必要はない（$1/\alpha$ が4桁しかでないから x は2桁で十分）から，$(1+\rho\mu c_p)^{-1}=1-\rho\mu c_p$ と展開してよい．（5）の数値積分を粗く計算すると，（5）は

θ	$f(\theta)$	$g(\theta)$
0°	− 0.00329	− 0.00329
25	− 0.00258	− 0.00235
50	− 0.00198	− 0.00167
75	− 0.00153	− 0.00120
100	− 0.00121	− 0.00088

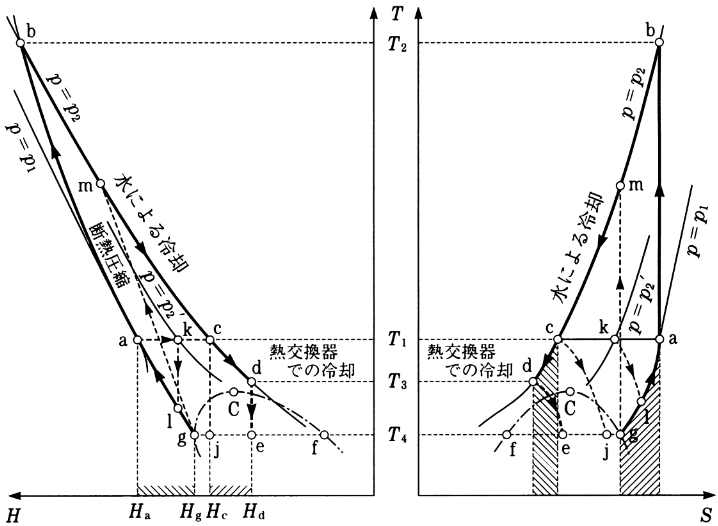
$$-0.269x=-0.00183, \qquad \therefore \quad x=0.68$$

$$\therefore \quad T_0=(0.003669)^{-1}+0.68=273.2$$

余談　**Lindeの液化装置**



1895年にK.P.G. von Lindeは断熱Joule - Thomson効果を利用する気体液化機を発明し，液体空気の多量生産を行った．装置の大要は右図に示してある．液化機の運転が定常に達した場合を考えよう．動作を理解するにはエンタルピー・温度線図が便利である．参考のためにエントロピー・温度線図と並べて次頁に示してある．実際のスケールで図を描くと見にくくなるので，概念図としてある．（レリーフは2 - 6図および2 - 5図を参照．）温度 T_1，圧力 p_1 の気体（たとえば15°C，1 atmの空気）を圧縮器に入れ，温度 T_2，圧力 p_2（たとえば200 atm）になるまで断熱圧縮をする．図ではa点からb点に移す．この気体をたとえば温度 T_1 の水によって温度 T_1 まで冷却し，b点からc点に移す．始めから等温圧縮をやれば直接a点からc点に行くのであるが，実用上は断熱圧縮の方が簡単である．まず右図の熱交換器がなかったとして，弁Vの作用で圧力 p_1 の容器内に気体を噴出させると，Joule - Thomson効果のために気体の温度が T_4 まで下がり，圧力 p_2 が十分高かったとすれば，気体の一部が液化する．Joule - Thomson過程ではエンタルピー H は不変であるから，状態はcから直接jに移る．j点はg点に対応する気体とf点に対応する液体との混合物である（第4章参照）．圧力 p_2 が十分高くないと，図でc点の代りにk点となる場合で，Joule - Thomson過程で1点に移っても液化が起こらない．（空気で $T_1=15$°C，$p_2=200$ atm とすると，この場合になる）．Joule - Thomson過程を始める温度が高すぎるといってもよい．液化した



としても j 点が g 点に近いと，液化の割合が小さい．そこで熱交換器を入れ，g 点の状態にある気体を使って，c 点の状態にある気体を冷やす．

この熱交換器は二重の管を ら線状に巻いたもので，内側の管に圧縮器からの気体を，外側の管に凝結器からの気体を逆向きに流すのである．内側の気体は c 点から d 点に移り，そのエンタルピー差に等しい熱を放出する（例題［1］参照）．その熱は外側の気体に与えられ，それを g 点から a 点に移す．d 点の温度 T_3 が g 点の温度 T_4 よりも高いのは，圧力が高くなると定圧熱容量 $C_p=(\partial H/\partial T)_p$ が大きくなるためである．d 点から Joule-Thomson 過程によって e 点に移る．気体 1 mol 当りのエンタルピーを H，a 点での値を H_a のように表すと，$H_d=H_e$ である．e 点で液体の割合を重量比で x とすると，$H_e=(1-x)H_g+xH_f$ となる．気体 1 mol が c 点から d 点に移るとき放出する熱量は H_c-H_d．気体 $(1-x)$ mol が g 点から a 点に移るとき吸収する熱量は $(1-x)(H_a-H_g)$．熱交換器で準静的に完全に熱が交換されるとすれば，$H_c-H_d=(1-x)(H_a-H_g)$ となる．

以上の三つの等式から H_d, H_e を消去すると，$x=(H_a-H_c)/(H_a-H_f)$ であることがわかる．$H_g-H_f=L$ は圧力 p_1 での気化熱であり，$H_a-H_g=\int_{T_4}^{T_1}C_p\,dT$ は等圧線 $p=p_1$ に沿って計算されるから，$H_a-H_f=L+\int_{T_4}^{T_1}C_p\,dT$ を使えばよい．熱交換器がないと，g 点から断熱圧縮で m 点に移し，水で冷やして c 点に，Joule-Thomson 過程で j 点に行くことになる．

第3章　熱力学関数と平衡条件

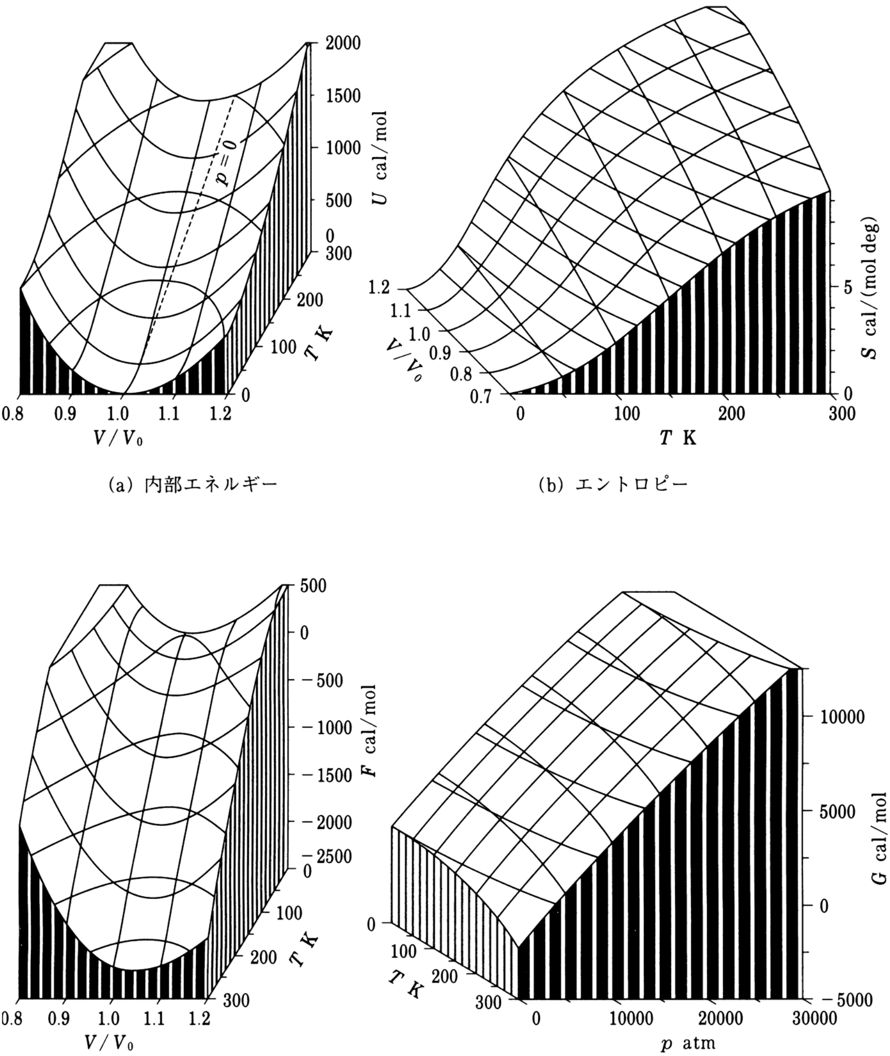
この章では新しい原理として熱力学第3法則が導入されるが，もっとも重要なことは，熱力学の体系的な構成をよく理解することである．種々の熱力学関数の使い方，それらから導かれる熱力学的関係式などは多少数学演習的であるが，意味をよく考えて計算に追われないようにしてほしい．熱平衡の条件はまたここでくり返されるが，これは熱力学の実際問題の基礎である．これに関連して熱力学の不等式，Le Chatelier - Braun（ルシャテリエ - ブラウン）の原理も一般的に扱われる．これらを簡単な系について応用して理解を深める．

基　礎　事　項

§3.1　熱力学関数

熱平衡にある系を熱力学的に特長づけるものは，適当な独立変数の関数として表された容量性の状態量である**熱力学関数（熱力学ポテンシャル）**である．この系に関する熱力学的な量は，すべてこの関数の種々の偏微分係数として導かれ，それら相互の関係として，いわゆる**熱力学的関係**が導かれる（**熱力学の解析化**）．熱力学は熱力学関数の形について一般的な制約を与える（§3.8）だけで，個々の対象について具体的な関数形を定めることはできない．具体的な熱力学関数は，経験的に定められるか，統計力学によって求められるか，いずれにしても**熱力学以外から与えられたもの**である．

おのおのの熱力学関数について便利な特定の変数の組がある．これを**自然な独立変数**という．自然な独立変数の関数として一つの熱力学関数が与えられれば，系の熱力学的性質は完全に定まるが，他の独立変数の組の関数として与えられたときには，熱力学的性質を定めるには不足である（例：$U(S, V)$が与えられた場合と，$U(T, V)$が与えられた場合を比較せよ）．一様な体系について典型的な諸種の熱力学関数，それらの自然な変数，それらに関する全微分表式を3 - 1表にまとめておく．



(a) 内部エネルギー　(b) エントロピー

(c) Helmholtz 自由エネルギー　(d) Gibbs 自由エネルギー

3-1 図　固体ナトリウムの熱力学関数

3-1 表

熱力学関数（定義）	自然な変数	全微分式	
内部エネルギー U	$S,\ V,\ N_i$	$dU = T\,dS - p\,dV + \sum \mu_i\,dN_i$	(3.1)
エンタルピー $H = U + pV$	$S,\ p,\ N_i$	$dH = T\,dS + V\,dp + \sum \mu_i\,dN_i$	(3.2)
Helmholtz 自由エネルギー $F = U - TS$	$T,\ V,\ N_i$	$dF = -S\,dT - p\,dV + \sum \mu_i\,dN_i$	(3.3)
Gibbs 自由エネルギー (熱力学ポテンシャル) $G = F + pV = \sum N_i\mu_i$	$T,\ p,\ N_i$	$dG = -S\,dT + V\,dp + \sum \mu_i\,dN_i$	(3.4)
$J = -pV = F - G$	$T,\ V,\ \mu_i$	$dJ = -S\,dT - p\,dV - \sum N_i\,d\mu_i$	(3.5)
エントロピー S	$U,\ V,\ N_i$	$dS = \frac{dU}{T} + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i$	(3.6)
Massieu 関数 $\Psi = -F/T$	$\frac{1}{T},\ V,\ N_i$	$d\Psi = -U\,d\frac{1}{T} + \frac{p}{T}dV - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i$	(3.7)
Planck 関数 $\Phi = -G/T$	$\frac{1}{T},\ p,\ N_i$	$d\Phi = -H\,d\frac{1}{T} - \frac{V}{T}dp - \sum \frac{\mu_i}{T}dN_i$	(3.8)
Kramers 関数 $q = -J/T$	$\frac{1}{T},\ V,\ \frac{\mu_i}{T}$	$dq = -U\,d\frac{1}{T} + \frac{p}{T}dV + \sum N_i\,d\frac{\mu_i}{T}$	(3.9)

§3.2 Legendre 変換

一般に熱力学関数（L と書く）は，自然な独立変数を $x,\ y,\ z,\ \cdots$ としたとき，

$$dL = X\,dx + Y\,dy + Z\,dz + \cdots \tag{3.10}$$

という形の全微分表式（Pfaff 形式）をもつ．ここに $X,\ Y,\ Z,\ \cdots$ は $x,\ y,\ z,\ \cdots$ の関数である．独立変数と L の変換，

$$\left.\begin{aligned} L &\longrightarrow \bar{L} = L - Xx \\ x,\ y,\ z,\ \cdots &\longrightarrow X,\ y,\ z,\ \cdots \\ \therefore\ d\bar{L} &= -x\,dX + Y\,dy + Z\,dz + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{3.11}$$

を一般に **Legendre 変換**という．3-1 表に示した種々の熱力学関数は，U または S から次々にこの変換を行ったものにほかならない．

3-1 表に掲げたもの以外，電場，磁場，伸び，そのほかの変数 $x_1,\ x_2,\ \cdots$ があるとき，一般に $U(S,\ V,\ x_1,\ x_2,\ \cdots,\ N_1,\ N_2,\ \cdots)$ は（2.14）の Pfaff 形式をもつから，$x_1,\ x_2,\ \cdots,\ X_1,\ X_2,\ \cdots$ に関して Legendre 変換を行えば $U,\ F,\ G$ などのほか

に，これらの変数について種々の熱力学関数が得られる．(2.13) から出発しても同様である．それらに一々名前はついていない．

§ 3.3 Gibbs - Duhem の関係

$$S\,dT - V\,dp + \sum_j N_j\,d\mu_j = 0 \tag{3.12}$$

ここでは，V に関する仕事以外はあらわに考えない．Gibbs 自由エネルギーは容量性の変数としては粒子数 N_1，N_2，… を含むだけであるから，明らかに

$$G(T,\ p,\ \alpha N_1,\ \alpha N_2,\ \cdots) = \alpha\,G(T,\ p,\ N_1,\ N_2,\ \cdots)$$

なる性質をもつ（示量性変数）．この両辺を α で微分した後 $\alpha = 1$ とおけば*，

$$\sum_j N_j\left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T,p,N_j'} = G \qquad \text{(Euler の関係式)}$$

(3.4) により $(\partial G/\partial N_j)_{T,p,N_j'} = \mu_j$ だから

$$G = \sum N_j\mu_j \quad (= \sum n_j\bar{G}_j) \tag{3.13}$$

これを (3.4) の dG の表式に入れれば，直ちに (3.12) が得られる．

§ 3.4 若干の熱力学的量の定義および熱力学関係式

1) 熱容量，比熱 (1.10)，(2.12) により

定積熱容量： $$C_V = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \tag{3.14 a}$$

定圧熱容量： $$C_p = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \tag{3.14 b}$$

2) 熱力学関数の 1 次偏微分係数 (3.1) ～ (3.9) の全微分式から，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_{V,N} = T\,, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{S,N} = -\,p\,, \quad \left(\frac{\partial U}{\partial N_j}\right)_{S,V,N_j'} = \mu_j \qquad (3.15)^{**}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial U}\right)_{V,N} = \frac{1}{T}\,, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{U,N} = \frac{p}{T}\,, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial N_j}\right)_{U,V,N_j'} = -\,\frac{\mu_j}{T} \tag{3.16}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{V,N} = -\,S\,, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = -\,p\,, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_j'} = \mu_j \tag{3.17}$$

---

* N_j に関する偏微分で，N_j 以外の変数 N_1，N_2，…，N_{j-1}，N_{j+1}，… を一定に保つことを明示するために N_j' という添字をつける．ダッシュは N_j 以外の変数という意味に使うことにする．

** N_1，…，N_c すべてを一定に保って微分することを示すためには，添字に N と記す．

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,N} = -S, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,N} = V, \quad \left(\frac{\partial G}{\partial N_j}\right)_{T,p,N_j'} = \mu_j \tag{3.18}$$

など．その他の熱力学関数については一々あげない．

3) モル比量 (partial molar quantities)　成分 $j = 1, 2, \cdots, c$ をもつ**多成分系**において，各成分のモル数を n_j とすれば，一つの示量変数 Φ に対し

$$\frac{\partial \Phi}{\partial n_j} = \overline{\Phi}_j \tag{3.19}$$

で定義される量 $\overline{\Phi}_j$ を一般にモル比量という．たとえば，$\overline{U}_j = \partial U/\partial n_j$ (partial molar energy)，$\overline{H}_j = \partial H/\partial n_j$ (partial molar enthalpy)，$\overline{S}_j = \partial S/\partial n_j$ (partial molar entropy)，$\overline{V}_j = (\partial V/\partial n_j)_p$ (partial molar volume)，$\overline{G}_j = \partial G/\partial n_j$ (partial molar free energy)．特に $\overline{G}_j$ は 1 mol 当りの化学ポテンシャルにほかならない．*

4) 相反定理 (Maxwell の関係式)　(3.10) の全微分式から

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x} \qquad \text{など} \tag{3.20}$$

が成り立つ．これは (3.10) の左辺が実際，完全微分 dL になる条件（積分可能条件，L の存在条件）である．(3.20) に相当する関係を，(3.1) ～(3.9) について書くことは容易である．これらの **Maxwell の関係式**はもちろん全部が独立なものではない．例：(3.17)，(3.18) から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{3.21 a}$$

(3.7) から

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} = -\frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}}\left(\frac{p}{T}\right)_{V,N} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} - p \tag{3.21 b}$$

これらのあるものは，すでに第 2 章の例題および問題で学んだものであるが，本章では以上のように系統的に取扱われる．

5) 変数変換によって導かれる関係式　熱力学関数や，それから導かれる熱力学的量は必ずしも常に自然な変数の関数と考えるわけではない．熱力学では，問題に応じて独立変数を適当にとりかえ，それらに関する微係数の間の関係を導くことが必要

---

* この意味で $\overline{G}_j$ に対し，いろんな言葉が使われる (partial molar free energy, Gibbs free energy per mol, molar free energy, …)．

である．よく用いられる公式の一つは（1.23）の

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z = -\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \Big/ \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y \tag{3.22a}$$

あるいは記憶に便利な形として

$$\left(\frac{\partial x}{\partial y}\right)_z \left(\frac{\partial y}{\partial z}\right)_x \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y = -1 \tag{3.22b}$$

ヤコビアンの変換

$$\frac{\partial(u,\ v,\ \cdots)}{\partial(x,\ y,\ \cdots)} = \frac{\partial(u,\ v,\ \cdots)}{\partial(\xi,\ \eta,\ \cdots)} \Big/ \frac{\partial(x,\ y,\ \cdots)}{\partial(\xi,\ \eta,\ \cdots)} \tag{3.23}$$

特に

$$\left(\frac{\partial u}{\partial x}\right)_{y,z,\cdots} = \frac{\partial(u,\ y,\ z,\ \cdots)}{\partial(x,\ y,\ z,\ \cdots)} \tag{3.24}$$

を利用するのも便利である．

§3.5　熱力学第3法則（Nernst－Planck の定理）

化学的に一様で有限な密度をもつ物体のエントロピーは，温度が絶対零度に近づくにしたがい，圧力，密度，集合状態（相）によらず一定値に近づく，この一定値をゼロにとり，エントロピーの絶対値を定めることができる．すなわち

$$\lim_{T\to 0} S = S_0 \equiv 0 \tag{3.25}$$

（2.11）によって S は基準状態に相対的に定められるが，（3.25）により，基準状態を一般的に 0 K にとって S の値を**一義的**に定めることができる．この定理はまた，

いかなる方法をもってしても絶対零度に到達することはできない

ことを意味する．

この定理から，種々の熱力学関係式により，**比熱**や**熱膨張係数**が 0 K でゼロになることがわかる（例題［9］，問題［17］参照）．さらにこの定理は化学反応について重要な意味をもっている（第4章§4.15参照）．

熱力学の立場からは この定理は，熱力学の他の基本法則と同様に**経験法則**であり，それらに加わって基本法則の組を完結する．しかし統計力学の立場からは，この定理は，量子力学に由来する当然の結果として理解される．

§3.6 二つの系の間の平衡

二つの系 A，B が熱力学的に接触しているとき，

1) 機械的作用についての平衡（力学的平衡）条件*：$p_A = p_B$ など (3.26 a)

2) 熱的作用（熱の交換）についての平衡条件：$T_A = T_B$ (3.26 b)

3) 質量的作用（物質の交換）についての平衡条件：$\mu_j{}^A = \mu_j{}^B$ (3.26 c)

［**証明**］ A + B を孤立系と考えると，全体としての平衡条件は，§2.10a₁）により

$$S_A + S_B = \max. \tag{3.27}$$

一方，A + B が孤立系であることから

$$U_A + U_B = \text{const.}, \quad V_A + V_B = \text{const.}, \quad N_j{}^A + N_j{}^B = \text{const.}, \quad j = 1, 2, \cdots$$

が副条件として与えられるから，平衡条件は

$$\delta S_A + \delta S_B = 0 \tag{3.27)$'$}$$

$$\delta U_A + \delta U_B = 0, \quad \delta V_A + \delta V_B = 0, \quad \delta N_j{}^A + \delta N_j{}^B = 0, \quad j = 1, 2, \cdots \qquad (3.27)''$$

となる．(3.6) から (3.27)′ は

$$\frac{\delta U_A}{T_A} + \frac{p_A}{T_A}\delta V_A - \sum \frac{\mu_j{}^A}{T_A}\delta N_j{}^A + \frac{\delta U_B}{T_B} + \frac{p_B}{T_B}\delta V_B - \sum \frac{\mu_j{}^B}{T_B}\delta N_j{}^B = 0$$

(3.27)″ を考慮して

$$\left(\frac{1}{T_A} - \frac{1}{T_B}\right)\delta U_A + \left(\frac{p_A}{T_A} - \frac{p_B}{T_B}\right)\delta V_A - \sum\left(\frac{\mu_j{}^A}{T_A} - \frac{\mu_j{}^B}{T_B}\right)\delta N_j{}^A = 0$$

これから (3.26 a)～(3.26 c) が得られる．ここでは機械的作用として圧力だけを考えた．他の機械的作用についても適当にこの取扱いを変えれば平衡条件が求められる．

§3.7 与えられた環境のもとにおける熱平衡条件

熱平衡の条件は §2.10 および §3.6 に述べたが，ここで再び一般的な形でこれをまとめる．この形は条件に応じ便利に応用される．

一般の熱平衡条件 外界の温度 $T^{(e)}$，圧力 $p^{(e)}$，その他の仕事源からの力 $X_i{}^{(e)}$

* 境界が平面でなく，表面張力が作用している場合には圧力は等しくはない．そのような場合はここでは除いている．（第 4 章 §4.3 参照．）

$(i=1, 2, \cdots)$，成分 j の化学ポテンシャル $\mu_j^{(e)}$ $(j=1, 2, \cdots)$ が与えられているとき，系に仮想的変化 δU，δS，δV，δx_i $(i=1, 2, \cdots)$，δN_j $(j=1, 2, \cdots)$ を与えると (1.5) により

$$\delta' Q = \delta U + p^{(e)}\,\delta V - \sum_i X_i^{(e)}\,\delta x_i - \sum_j \mu_j^{(e)}\,\delta N_j$$

第 2 法則 (2.20) によって，これが実現不可能であるためには

$$\delta U - T^{(e)}\,\delta S + p^{(e)}\,\delta V - \sum_i X_i^{(e)}\,\delta x_i - \sum_j \mu^{(e)}\,\delta N_j > 0 \qquad (3.28)$$

これが**一般の平衡条件**である．

$U(S, V, x_1, x_2, \cdots, N_1, N_2, \cdots)$ に対し (3.28) は**系と外界との平衡条件**として

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial U}{\partial S} = T = T^{(e)}, \qquad -\frac{\partial U}{\partial V} = p = p^{(e)} \\ &\frac{\partial U}{\partial x_i} = X_i = X^{(e)}, \qquad i = 1, 2, \cdots \\ &\frac{\partial U}{\partial N_j} = \mu_j = \mu_j^{(e)}, \qquad j = 1, 2, \cdots \end{aligned}\right\} \qquad (3.29)$$

を要求する．これは (3.28) の左辺の 1 次変分がゼロであることから導かれる．2 次変分については § 3.8 を見よ．

(3.28) は特別な場合について次の形にも表現される．

閉じた系で体積変化以外の仕事がない場合の平衡条件

a)　系の体積 V 一定，エントロピー S 一定：　$\delta U > 0$　(3.30 a)

b)　系の圧力 $p = p^{(e)} =$ 一定，S 一定：　$\delta H > 0$　(3.30 b)

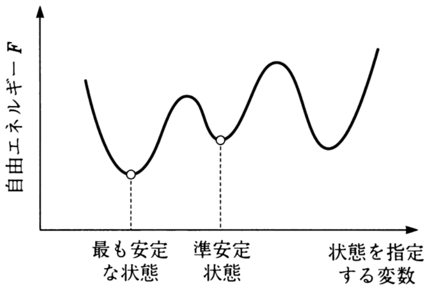
c)　断熱：　$\delta S < 0$　(3.30 c)

d)　系の体積 V 一定，温度 $T = T^{(e)} =$ 一定：　$\delta F > 0$　(3.30 d)

e)　系の圧力 $p = p^{(e)} =$ 一定，$T = T^{(e)} =$ 一定：　$\delta G > 0$　(3.30 e)

熱平衡の安定性　静力学ではたとえばポテンシャル極大は不安定な平衡であるが，熱力学では不安定な平衡というものは存在しない．(3.28)，(3.30a)～(3.30e) の変分条件は必要条件として 1 次変分がゼロであることを要求するが，それを満足するだけでは真に平衡として実現されるとは限らない．2 次変分（またはもっと高次変分）についてそれぞれ極小，または極大の条件が満たされていることが必要である (§ 3.8)．

準安定平衡　たとえば，T，V が一定の場合，F が二つ以上の極小をもつならば，そのうち最小の極小値を与える状態が**最も安定な熱平衡状態**である．これに対し，それよりも大きい極小値に相当する状態は**準安定な平衡状態**とよばれる．準安定な平衡状態から，最も安定な平衡状態へ自然に移ることが一般には可能である．



3 - 2 図

§3.8　熱力学の不等式

(3.29) で定まる状態が平衡状態であるためには，(3.28) の左辺がその付近の変分に対して正でなければならない．簡単のため

$$(S,\ V,\ x_1,\ x_2,\ \cdots,\ N_1,\ N_2,\ \cdots) = (Y_1,\ Y_2,\ \cdots) \tag{3.31 a}$$

$$(T,\ -p,\ X_1,\ X_2,\ \cdots,\ \mu_1,\ \mu_2,\ \cdots) = (y_1,\ y_2,\ \cdots) \qquad (y_i = \partial U/\partial Y_i) \tag{3.31 b}$$

と記すと ((2.15) 参照)，**2 次の変分**は

$$\delta_2 U = \frac{1}{2}\sum_i \sum_k \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i\,\partial Y_k}\,\delta Y_i\,\delta Y_k = \frac{1}{2}\sum_i \delta y_i\,\delta Y_i$$

であるから，上記の条件は

$$\sum_i \sum_k \frac{\partial^2 U}{\partial Y_i\,\partial Y_k}\,\delta Y_i\,\delta Y_k \geqq 0 \tag{3.32 a}$$

または

$$\sum_i \delta y_i\,\delta Y_i \equiv \delta T\,\delta S - \delta p\,\delta V + \sum \delta X_i\,\delta x_i + \sum \delta\mu_j\,\delta N_j \geqq 0 \tag{3.32 b}$$

を与える．(3.32 b) は (3.32 a) よりも一般的で，たとえば独立変数を (3.31 a) の代りに (y_1, y_2, $\cdots$, y_r, Y_{r+1}, Y_{r+2}, $\cdots$) に選んだ場合の条件もこれからすぐに出る．すなわち，

$$\sum_{i=1}^{r}\sum_{j=1}^{r}\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_j}\right)_{y_j Y_{r+1}\cdots}\delta y_i\,\delta y_j + \sum_{i=1}^{r}\sum_{k\geqq r+1}\left(\frac{\partial Y_i}{\partial Y_k}\right)_{y,Y_{k'}}\delta y_i\,\delta Y_k$$

$$+\sum_{i=1}^{r}\sum_{k\geqq r+1}\left(\frac{\partial y_k}{\partial y_i}\right)_{y_i' Y_{r+1}}\delta y_i\,\delta Y_k+\sum_{k\geqq r+1}\sum_{l\geqq r+1}\left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_l}\right)_{y,Y_l'}\delta Y_k\,\delta Y_l\geqq 0$$

(3.32 c)

2 次変分が正である条件　(3.32 a) または (3.32 c) のような 2 次形式が正値であるためには，その係数の小行列式が正でなければならない．たとえば (3.32 a) に対して

$$\begin{vmatrix}\dfrac{\partial^2 U}{\partial {Y_{k_1}}^2} & \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_1}\partial Y_{k_2}} & \cdots & \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_1}\partial Y_{k_n}}\\ \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_2}\partial Y_{k_1}} & \dfrac{\partial^2 U}{\partial {Y_{k_2}}^2} & \cdots & \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_2}\partial Y_{k_n}}\\ \cdots & \cdots & & \\ \dfrac{\partial^2 U}{\partial Y_{k_n}\partial Y_{k_1}} & \cdots & \cdots & \dfrac{\partial^2 U}{\partial {Y_{k_n}}^2}\end{vmatrix}\geqq 0 \qquad (n=1,\ 2,\ \cdots) \qquad (3.33)$$

ここに Y_{k_1}, …, Y_{k_n} は Y_1, Y_2, … のうちの任意の n 個である．(3.32 c) についても同様である．

熱力学不等式(1)　(3.32 a) または (3.32 c) で一つの変数の変分だけを残し他をゼロとすれば ((3.33) のもっとも簡単なものとして) 次のような条件が得られる．

i)

$$\frac{\partial^2 U}{\partial {Y_k}^2}=\left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k}\right)_{Y_k'}\geqq 0 \qquad (3.34\text{ a})$$

また

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{y_i' Y_{r+1}\cdots}\geqq 0, \qquad \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k}\right)_{y_1\cdots y_r, Y_k'}\geqq 0 \qquad (3.34\text{ b})$$

たとえば

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V=\frac{T}{C_V}\geqq 0\quad (C_V\geqq 0), \qquad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p=\frac{T}{C_p}\geqq 0\quad (C_p\geqq 0) \qquad (3.35\text{ a})$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\leqq 0, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\leqq 0 \qquad (3.35\text{ b})$$

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{S,V,N_i}\geqq 0, \qquad \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial N_i}\right)_{T,p,N_i}\geqq 0 \qquad (3.35\text{ c})$$

ii)　2 次の行列式からは，たとえば

$$\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}-\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^2=-\frac{T}{C_V}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\geqq 0 \qquad \text{(例題 [5] 参照)}$$

(3.36)

熱力学不等式(2) $(Y_1,\ Y_2,\ \cdots)$, $(y_1,\ y_2,\ \cdots)$ を (3.31 a), (3.31 b) の変数とすると

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{y_k} < \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} \tag{3.37a}$$

$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{Y_k} < \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{y_k} \tag{3.37b}$$

という不等式が成り立つ．たとえば

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p < \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V \quad \text{または} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V < \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p, \qquad \therefore \quad C_V < C_p \tag{3.38a}$$

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S, \qquad \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S\right| > \left|\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right| \tag{3.38b}$$

［**(3.37 a) の証明**］

$$\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{y_k} = \frac{\partial(y_i,\ y_k)}{\partial(Y_i,\ y_k)} = \frac{\partial(y_i,\ y_k)}{\partial(Y_i,\ Y_k)}\frac{\partial(Y_i,\ Y_k)}{\partial(Y_i,\ y_k)}$$

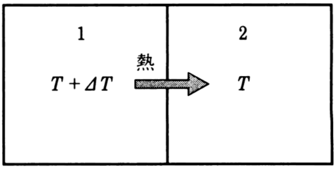
$$= \left\{\left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k}\left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k}\right)_{Y_i} - \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_k}\right)_{Y_i}\left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_i}\right)_{Y_k}\right\} \Big/ \left(\frac{\partial y_k}{\partial Y_k}\right)_{Y_i}$$

$$= \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} - \frac{(\partial y_i/\partial Y_k)^2{}_{Y_i}}{(\partial y_k/\partial Y_k)_{Y_i}} < \left(\frac{\partial y_i}{\partial Y_i}\right)_{Y_k} \tag{3.39}$$

ここに $(\partial y_i/\partial Y_k)_{Y_i} = (\partial y_k/\partial Y_i)_{Y_k} = \partial^2 U/\partial Y_i\,\partial Y_k$ (Maxwell の関係式), および (3.34 a) を用いた．(3.37 b) の証明も同様である (問題 [11])．

§ 3. 9 Le Chatelier - Braun の原理

Le Chatelier の原理 ある系の一つの平衡状態に，ある作用 A を加え平衡状態から乱したとする．その場合，A によって直接引き起こされる変化 a は，加えられた作用 A を打消す向きに起こる．この原理は不等式 (3.34 a), (3.34 b) の物理的解釈の一つで，平衡の安定条件にほかならない．



3-3 図

例 二つの物体 1，2 が等しい温度 T で平衡にあるとする．いま 1 の温度を ΔT だけ増す (A) とこの平衡は破れ，1 から 2 へ熱が移動する (a)．これは温度差 ΔT を減らす方向の現象である．なぜならば熱量 $\delta' Q$ の移動は

1のエントロピーの減少 $\delta S = -\delta' Q/T$ を意味するが，$(\partial T/\partial S)_V = T/C_V > 0$ により，1の温度は $\delta T = (T/C_V)\delta S = -\delta' Q/C_V$ だけ減少するからである．

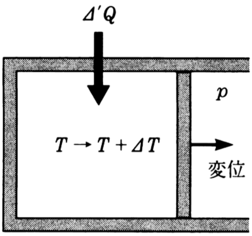
（**注意**） 作用 A とそれによる直接の効果 a とは，共役な熱力学量（y_i と Y_i，または Y_i と y_i）の変化で表されるものである．

Le Chatelier－Braun の原理　ある系の一つの平衡状態に，ある作用 A を加え平衡状態から乱した場合，A によって間接的に引き起こされる変化 b は，加えられた作用 A を軽減する向きに起こる．この原理は不等式（3.37 a），（3.37 b）の物理的解釈である．

例　透熱的な壁と透熱的なピストンPで囲まれた物体があり，ピストンは外圧 p とつり合っている．いま外から熱 $\varDelta' Q$ を加えて（A）平衡を乱す．この直接の効果 a は物体の温度上昇 $\varDelta T$ であるが，そのほかに，圧力が変化し，したがってピストンが変位する（体積変化 $\varDelta V$）という間接的効果（b）がある．（3.38 a）によれば

$$(\varDelta T)_V > (\varDelta T)_p \qquad (\varDelta S = \varDelta' Q/T)$$

すなわちピストンを固定して，体積変化を禁止した場合に比べ，ピストンを動き得るようにした場合には温度上昇は小さい．これはピストンは実際，作用 A の効果 a を減殺する向きに動くことを意味する．



3-4 図

例　　題

【1】 エンタルピーの物理的意味を与える次の二つの性質を証明せよ：

（i） ある体系のエンタルピー H は，その系に系の一様な圧力 p に等しい外圧 $p^{(e)}$ を加えている仕事源とその系との合成系の内部エネルギーに等しい．

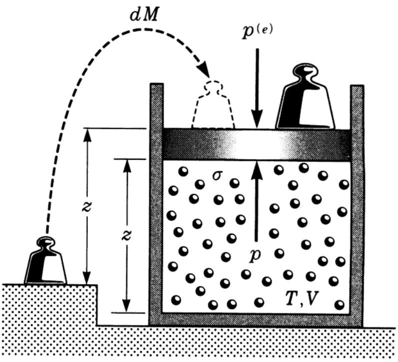
（ii） 一定の外圧 $p^{(e)}$ のもとに体系に状態変化が起こるとき，変化の始めと終りに系が熱平衡状態にあるならば，変化が可逆変化であってもまた不可逆変化であっても，系が吸収する熱量は系のエンタルピーの増し高に等しい．

【解】 （i） 3-5図のような断面積 σ のシリンダーに入れた気体を考え，重さのないピストンの上におもりをのせ，おもりによる外圧 $p^{(e)}$ を気体の圧力 p とつり合わせるとする．重

力の加速度を g，おもりの質量を M とすれば

$$p = p^{(e)} = Mg/\sigma \tag{1}$$

である．一方，ピストンの高さを図のように測って z とすれば，$V = \sigma z$ である．いま気体に外圧を加えている仕事源として，ピストンの上にあるおもりと図のように横の一定の高さの位置においてある予備のおもりの系を考える．その位置エネルギー U_e は，(予備のおもりの台の高さをゼロにとると) $U_e = Mgz$ となる．(このエネルギーはおもりと地球との相互作用であるから，おもり＋地球の系の内部エネルギーであるが，地球の存在と，その状態の不変を暗黙のうちに前提にしてしまえば，U_e をおもりのエネルギーといっても悪くはない．)



3-5 図

いま，気体＋おもり（＋地球）の全系の内部エネルギー U^* の変化を考えると，気

余談　　**熱力学関数の名前について**

「エネルギー ἐνέργεια」は Aristoteles にも見られる言葉であるが，「内部エネルギー」は W. Thomson (1852) および R. J. E. Clausius (1876) による．en は Inhalt = 受容量，ergy は単位の erg と同様に ἔργον = 仕事 からきている．「エントロピー」も Clausis (1865) が ἐντρέπειν = verwandeln から作ったもので，Verwandlungsinhalt＝変化容量の意味をもつ．「エンタルピー」の名は，H. Kammerlingh Onnes (1909) が，ἐνθάλπειν＝sich erwärmen から作った．Wärmeinhalt の意．この言葉も使われている．W. Gibbs は heat function (for constant pressure) とよんでいる．「自由エネルギー」は H. von Helmholtz (1882) によるもので，等温準静的過程での式 $dF = d'A$ に示されているように，内部エネルギー中の仕事に変われる部分の意である．内部エネルギー $U = F + TS$ の残りの部分 TS は gebundene Energie とよぶ習慣であった．「縛りつけられたエネルギー」とでも訳すべきであろうか．第1次大戦直前頃までドイツの学者たちには米国の文献を読む機会が少なかったらしく，F も G も Gibbs (1875) が使っているが，ドイツでは G を freie Enthalpie とよぶ慣習が確立してしまった．

ついでに状態方程式について．Kammerlingh Onnes は $p = p(T, V)$ に thermische Zustandsgleichung，$U = U(S, V)$ に kalorische Zustandsgleichung という名をつけた．M. Planck (1908) は後者を kanonische Zustandsgleichung とよんでいる．

体の内部エネルギーを U として，(1)によって

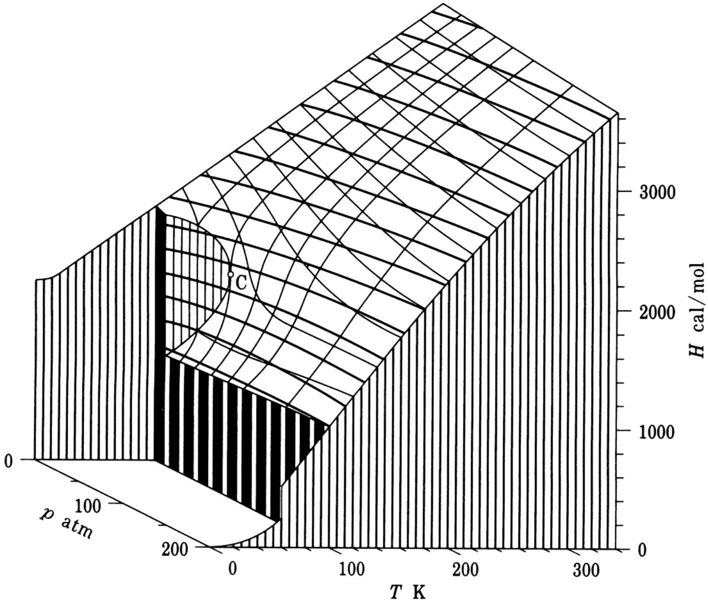
$$dU^* = dU + dU_e = dU + d(Mgz) = dU + d(p\sigma z) = d(U + pV)$$

すなわち，$dU^* = dH$，したがって任意の付加定数を除いて $U^* = H$．実際，予備のおもり dM を台からとってピストンの上にのせる場合，われわれの手がする仕事，$dM\cdot g(z + dz) = dM\cdot gz$（2 次の微小量 $dM\,dz$ を省く）は $V\,dp$ に等しい．$dU^* = dU + p\,dV + V\,dp$ の第 1 項 dU は気体の内部エネルギーの変化，$p\,dV$ は仕事源のエネルギー変化の一部（ピストンの高さが変った分）でこれと $V\,dp$ とを合わせたもの $d(pV)$ が仕事源のエネルギー変化になっている．この場合，気体の圧力 p はおもりからの圧力 $p^{(e)}$ といつもつり合っていることが仮定されていること，したがって純力学的な仕事源の状態を表す変数（M と z）が，熱的な系（気体）の状態変数と一義的に関連して定まっていることに注意しなければならない．

（ii） 熱力学第 1 法則によれば，（体積変化以外に外界との仕事の出入りがないものとして），平衡状態 1 から 2 への変化に際して，圧力 $p^{(e)}$ が一定ならば，

$$U_2 - U_1 = Q + A = Q - p^{(e)}(V_2 - V_1)$$

が成り立つ．（変化の途中で体系の圧力 p が $p^{(e)}$ に等しくないような事情があっても，この仕事の式 $A = -p^{(e)}(V_2 - V_1)$ は正しい．）変化の前後，状態 1 と 2 ではともに $p^{(e)} = p$ が成り立つから，明らかに



3-6 図　空気のエンタルピー

$$(U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1) = H_2 - H_1 = Q$$

(この性質が，熱関数というエンタルピーの別名の由来である：100 頁の余談参照.)

ここには具体的に気体を例にとったが，別に気体に限らない．また，仕事源もほかの例でも同じことである．

(注) 3-6 図は空気のエンタルピー $H(p, T)$ のレリーフである．C は臨界点に当る．$(\partial H/\partial T)_p = C_p$ は定圧熱容量になる．$(\partial H/\partial p)_T$ は何か．

【2】 内部エネルギーを U，エントロピーを S，体積を V，絶対温度を T，圧力を p，定積熱容量を C_V とするとき，次式が成り立つことを示せ：

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = -C_V\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}$$

【解】 第 1 の等式は (3.21 b) に証明されている (また第 2 章例題 [2]，[4]，問題 [15] 参照)．第 2 の等式を証明するには，Maxwell の関係式 (3.21 a) の第 1 式 $(\partial S/\partial V)_{T,N} = (\partial p/\partial T)_{V,N}$ の左辺を変形する．恒等式 (3.22 b) を応用すれば

$$(\partial S/\partial V)_{T,N}\,(\partial V/\partial T)_{S,N}\,(\partial T/\partial S)_{V,N} = -1$$

(3.14 a) より $(\partial S/\partial T)_{V,N} = C_V/T$ であるから，$(\partial S/\partial V)_{T,N} = -(\partial T/\partial V)_{S,N}\,C_V/T$ を得る．

(注) 第 1 の等式は基礎事項では (3.7) から証明されたが，もちろん他の式からも証明される．そしてこの場合には Maxwell の関係式の変数変換の問題となる．これは Maxwell の関係式の全部が独立でないことを示している．たとえば (3.6) から証明することは第 2 章例題 [2] でやった．また F を使う別証は問題 [5] の解にある．

【3】 定圧熱容量 $C_p(T, p)$ の圧力 p に対する依存性，または定積熱容量 $C_V(T, V)$ の体積 V に対する依存性は状態方程式 $p = f(T, V)$ によって定まることを示せ．T は絶対温度である．特に状態方程式が $pV = A(T) + B(T)p + C^*(T)p^2 + \cdots$ と展開されるとき，展開係数 A，B，C^*，… の温度依存性を定めて比熱の展開式を求める式を作れ．さらに理想気体型の状態方程式をもてば $(\partial C_p/\partial p)_T = 0$ となることを証明せよ．

また状態方程式がわかっているときには，C_p または C_V の一方の温度依存性を知れば，他方の関数形を定めることができることを示せ．

【解】 問題 [17] の解に示すように Maxwell の関係式

$$(\partial S/\partial p)_T = -(\partial V/\partial T)_p, \qquad (\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$$

によって

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p, \qquad \therefore\quad C_p(T, p) = C_p(T, p_0) - T\int_{p_0}^{p}\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dp \tag{1}$$

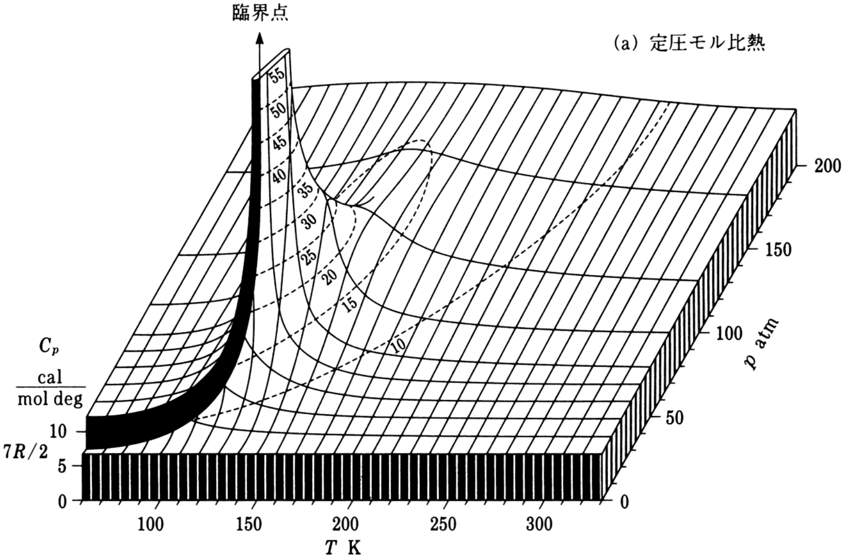
(1) の右辺の第 2 項は状態方程式から計算できる．特に

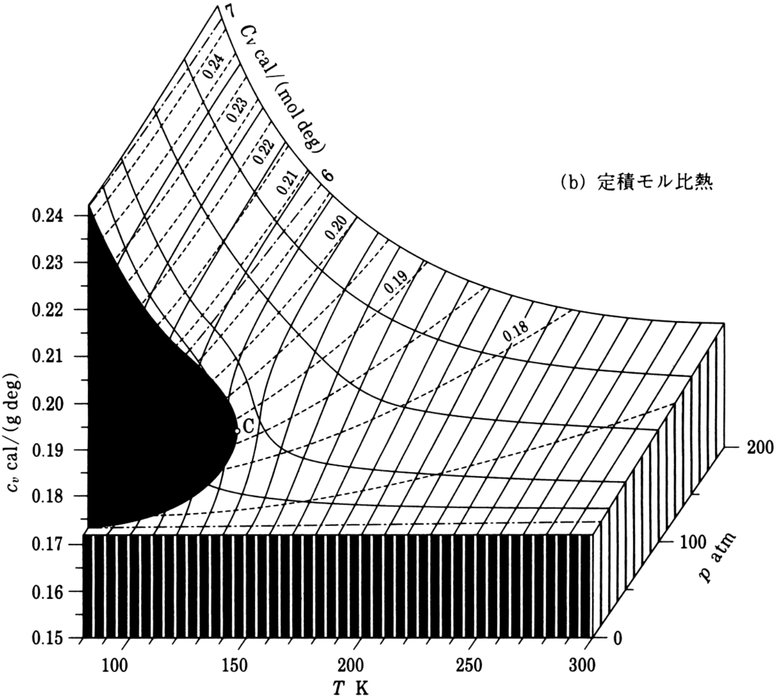
$$pV = A(T) + B(T)p + C^*(T)p^2 + \cdots \tag{2}$$

とすれば

$$(\partial^2 V/\partial T^2)_p = A''(T)p^{-1} + B''(T) + C^{*\prime\prime}(T)p + \cdots$$

$$\therefore\quad C_p(T, p) = C_p(T, p_0) - T\left\{A''(T)\log\frac{p}{p_0} + B''(T)(p - p_0)\right.$$


臨界点
(a) 定圧モル比熱
55
50
45
40
35
30
25
20
15
10
C_p
$\frac{\text{cal}}{\text{mol deg}}$
10
7R/2
5
0
100
150
200
250
300
T K
0
50
100
150
200
p atm


7
Cv cal/(mol deg)
6
0.24
0.23
0.22
0.21
0.20
0.19
0.18
(b) 定積モル比熱
C
0.24
0.23
0.22
0.21
0.20
0.19
0.18
0.17
0.16
0.15
c_v cal/(g deg)
100
150
200
250
300
T K
0
100
200
p atm

3-7 図　空気のモル比熱

$$+\frac{1}{2}C^{*\prime\prime}(T)(p^2-p_0^2)+\cdots\Big\} \quad (3)$$

圧力 p_0 における C_p の値 $C_p(T,\ p_0)$ は実測値による．理想気体では $A\propto T$，$B=C^*=\cdots=0$ であるから $(\partial^2 V/\partial T^2)_p=0$，ゆえに（1）から $(\partial C_p/\partial p)_T=0$ がでる．

C_V に対しても同様に

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T=T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V,\qquad \therefore\quad C_V(T,\ V)=C_V(T,\ V_0)+T\int_{V_0}^{V}\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V dV \quad (4)$$

V_0 は任意に定めた標準体積である．この場合，便利な状態方程式はビリアル展開

$$pV=A(T)+B(T)/V+C(T)/V^2+\cdots \quad (5)$$

である．これを用いて読者は C_V の展開式を計算せよ．

C_p または C_V の一方から他を求めるには，第2章問題［17］の（i）を用いればよい．なお，これを導く別法としては，(3.39) の計算にならって次のようにやってもよい．

$$C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=T\frac{\partial(S,\ p)}{\partial(T,\ p)}=T\frac{\partial(S,\ p)}{\partial(T,\ V)}\Big/\frac{\partial(T,\ p)}{\partial(T,\ V)}$$

$$=T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\right\}\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\right\}$$

ここに Maxwell の関係式 $(\partial p/\partial T)_V=(\partial S/\partial V)_T$ を用いた．また，同様に

$$C_V=T\frac{\partial(S,\ V)}{\partial(T,\ V)}=T\frac{\partial(S,\ V)}{\partial(T,\ p)}\Big/\frac{\partial(T,\ V)}{\partial(T,\ p)}=T\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p+\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\}$$

(途中省略)．ゆえに

$$C_p-C_V=-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (6)$$

この第2辺には展開式（2），第3辺には（5）を用いれば C_p-C_V が具体的に与えられる．

(注)　以上に述べたヤコビアンを使った計算法は系統的で見通しがよい．習熟してほしい．（6）の第2辺から第3辺へ直接変換するには

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p,\qquad -\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

を用いればよい．

(注)　空気に対する定圧モル比熱 C_p，定積モル比熱 C_v の p，T 依存性を示すレリーフを 3-7 図(a)，(b)に示す．

【4】　内部エネルギーを U，絶対温度を T，体積を V，圧力を p とするとき，$(\partial U/\partial V)_T=0$ ならば $(\partial U/\partial p)_T=0$ となることを示せ．

【解】　この問題は独立変数を p，T から V，T に変える問題とみることができる．(3.24)，(3.23) を応用して

$$\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T=\frac{\partial(U,\ T)}{\partial(p,\ T)}=\frac{\partial(U,\ T)}{\partial(V,\ T)}\Big/\frac{\partial(p,\ T)}{\partial(V,\ T)}=\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

($U(V,\ T)$ を状態方程式 $V=f(p,\ T)$ によって $U(V(p,\ T),\ T)$ とみて，これを p で微分しても同じことである．) ゆえに $(\partial U/\partial V)_T=0$ なら，$(\partial p/\partial V)_T=0$ でない限り，$(\partial U/\partial p)_T=0$．

【5】　一様な閉じた体系では，定圧熱容量および定積熱容量は負とならないこと，また温

度を一定にして圧力を増すと必ず体積が減少することを証明せよ．さらに定圧熱容量は定積熱容量より小さくはならないことを示せ．

【解】 一般的には§3.8に述べられているが，ここではこの問題に即して述べる．安定条件は（3.32b）により

$$\delta T\,\delta S-\delta p\,\delta V\geqq 0 \qquad (1)$$

独立変数を T，V にとると，（1）は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\delta T^2+\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\delta V\,\delta T-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\delta T\,\delta V-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\delta V^2\geqq 0 \qquad (2)$$

となるが，$dF=-S\,dT-p\,dV$ から，$(\partial S/\partial V)_T=(\partial p/\partial T)_V$（Maxwellの関係式）となるから（2）は

$$\frac{C_V}{T}\delta T^2-\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\delta V^2\geqq 0\ ,\qquad \therefore\quad C_V\geqq 0\,,\qquad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T\leqq 0 \qquad (3)$$

を与える．また，独立変数を T，p にとれば，（1）は

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\delta T^2+\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\delta p\,\delta T-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\delta T\,\delta p-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\delta p^2\geqq 0 \qquad (4)$$

ここでMaxwellの関係式 $(\partial S/\partial p)_T=-(\partial V/\partial T)_p$ を用いれば，（4）は

$$\frac{C_p}{T}\delta T^2-2\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\delta T\,\delta p-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\delta p^2\geqq 0\ ,\qquad \therefore\quad C_p\geqq 0\ ,\qquad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\leqq 0 \qquad (5)$$

を与える．$C_p\geqq C_V$ は（3.39）にならい，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{\partial(S,\ p)}{\partial(T,\ p)}=\frac{\partial(S,\ p)}{\partial(T,\ V)}\frac{\partial(T,\ V)}{\partial(T,\ p)}$$
$$=\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right\}\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$
$$=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

（Maxwellの関係式 $(\partial S/\partial V)_T=(\partial p/\partial T)_V$ を用いた）．$(\partial p/\partial V)_T<0$ だから

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\geqq\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V,\qquad \therefore\quad C_p\geqq C_V$$

（注1） $(\partial p/\partial V)_S\leqq 0$ も（1）からすぐに出るから，$C_p/C_V=\kappa_T/\kappa_S>0$ により $C_V\geqq 0$ から $C_p\geqq 0$ が出ることはもちろんである．

（注2） 定圧熱容量および定積熱容量以外の熱容量についても，それを定義する過程が指定されれば，（3），（5）のような式が証明できる．しかし一様でない体系，たとえば万有引力によって中心部の密度が高くなっているような物体，また加熱過程で物質の出入があるような開いた体系などでは熱容量は負となることがある（第4章問題［33］参照）ことに注意されたい．

【6】 一定圧力の下で一様な物体を準静的に膨張させるとき，定圧体膨張係数が正であるか負であるかに応じて，物体のエントロピーは増大または減少することを示せ．

【解】 圧力 p を一定とするエントロピー S の体積微分 $(\partial S/\partial V)_p$ の符号を調べればよい．定圧体膨張係数は $\alpha=(\partial V/\partial T)_p/V$ で定義される．α は T，p を独立変数と考えるとき都合

のよい量である．したがって$(\partial S/\partial V)_p$の独立変数を$V$，$p$から$T$，$p$に変換する問題となる．これは次のように計算される（(3.23)，(3.24）の応用）．

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p=\frac{\partial(S,\ p)}{\partial(V,\ p)}=\frac{\partial(S,\ p)}{\partial(T,\ p)}\Big/\frac{\partial(V,\ p)}{\partial(T,\ p)}=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p=\frac{C_p}{T}\Big/(V\alpha)$$

例題［5］に証明したように，一様な物体では$C_p\geqq 0$であり，絶対温度は定義によって$T\geqq 0$，また体積は当然$V\geqq 0$であるから$(\partial S/\partial V)_p$の符号は$\alpha$の符号と一致することがわかる．

【7】 ある理想気体の定積熱容量$C_V=Nf(T)$，（Nは分子数）が知られているとして自由エネルギーF，内部エネルギーU，エントロピーS，化学ポテンシャルμの形を定めよ．（問題［12］参照．）

【解】 $(\partial S/\partial T)_V=C_V/T$を積分すると，$g_1(V,\ N)$を$V$，$N$のある関数として

$$S=\int^T\frac{C_V(T')}{T'}dT'+g_1(V,\ N)=N\int^T\frac{f(T')}{T'}dT'+g_1(V,\ N) \qquad (1)$$

$(\partial F/\partial T)_V=-S$ であるから，（1）を積分し，$g_2(V,\ N)$をV，Nのある関数として

$$F=-\int^T S(T')\,dT'+g_2(V,\ N)$$
$$=-N\int^T dT'\int^{T'}\frac{f(T'')\,dT''}{T''}-T\,g_1(V,\ N)+g_2(V,\ N) \qquad (2)$$

を得る．ところで部分積分により，

$$\int^T dT'\int^{T'}\frac{f(T'')\,dT''}{T''}=T\int^T\frac{f(T')\,dT'}{T'}-\int^T f(T')\,dT' \qquad (3)$$

となるから，

$$U=F+TS=N\int^T f(T')\,dT'+g_2(V,\ N) \qquad (4)$$

となる．一方，$(\partial F/\partial V)_T=-p=-NkT/V$（1.11）であるから，$F$に（2）を入れると

$$\frac{\partial g_1}{\partial V}=\frac{Nk}{V},\qquad \frac{\partial g_2}{\partial V}=0$$
$$\therefore\quad g_1=Nk\log V+k\,\phi_1(N),\qquad g_2=\phi_2(N) \qquad (5)$$

が得られる．これらを（2）のFに入れて，Nで微分すると

$$\mu=\frac{\partial F}{\partial N}=-\int^T dT'\int^{T'}\frac{f(T'')}{T''}dT''-kT\log V-kT\frac{d\phi_1}{dN}+\frac{d\phi_2}{dN} \qquad (6)$$

を得る．μはV，Nに関してはV/Nだけの関数でなければならないから

$$\frac{d\phi_1}{dN}=-\log N+\alpha\ ,\qquad \frac{d\phi_2}{dN}=0 \qquad (7)$$

$$\therefore\quad \phi_1=-N\log N+N+N\alpha\ (\alpha\text{は定数}),\qquad \phi_2=N\phi_0\ (\phi_0\text{は定数}) \qquad (8)$$

これで付加関数g_1，g_2が定まった．これらを（1），（2），（4），（6）に入れれば，

$$F=-\int^T dT'\int^{T'}\frac{C_V(T'')\,dT''}{T''}-NkT\log\frac{V}{N}-NkT+N\phi_0-NkT\alpha \qquad (9)$$

$$U=\int^T C_V(T')\,dT'+N\phi_0 \qquad (10)$$

$$S = \int^{T} \frac{C_V(T')\,dT'}{T'} + Nk \log \frac{V}{N} + Nk + Nk\alpha \tag{11}$$

$$\mu = -\int^{T} dT' \int^{T'} \frac{f(T'')\,dT''}{T''} - kT \log \frac{V}{N} + \phi_0 - kT\alpha$$

$$= -\int^{T} dT' \int^{T'} \frac{f(T'')\,dT''}{T''} + kT \log \frac{p}{kT} + \phi_0 - kT\alpha \tag{12}$$

$$G \equiv N\mu \tag{13}$$

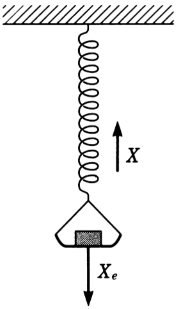
(注)　理想気体として，普通に使われる形は問題［12］の解の(5)である．

【8】　あるばねを温度一定の条件で伸ばすとき，伸び x と張力 X とは比例するものとする．この比例定数（ばね定数）k は温度に依存する．このばねの自由エネルギー F，内部エネルギー U，エントロピー S を x の関数として定めよ．ただし，ばねの熱膨張は考えないものとする．

【解】　伸び x と温度 T の関数として F が与えられたとすれば，

$$dF = -S\,dT + X\,dx \tag{1}$$

ここに X はばねの端を引張る外力 X_e につり合うばねの張力で，準静的過程では常に X_e に等しいから，外力のなす仕事を $d'A = X_e\,dx = X\,dx$ としたわけである．



3-8 図

(1)から

$$\left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = X = kx \tag{2}$$

これを積分して

$$F(T, x) = F(T, 0) + \frac{1}{2} kx^2 \tag{3}$$

これから

$$S(T, x) = -\frac{\partial F}{\partial T} = -\frac{dF(T, 0)}{dT} - \frac{1}{2} k'x^2$$

$$= S(T, 0) - \frac{1}{2} k'x^2 \qquad \left(k' = \frac{dk}{dT}\right) \tag{4}$$

$$U(T, x) = F + TS = U(T, 0) + \frac{1}{2}(k - Tk')x^2 \tag{5}$$

(注)　力学では普通ばねのポテンシャルエネルギーとして $U_m = (1/2)kx^2$ と書き，ばねの力を $K = -\partial U_m/\partial x = -kx$ と書く．この K と上の X とが符号がちがうのは力学の問題としては弾性力はばねを縮める向き（x を減らす向き）にはたらくから $K = -kx$ となるのに対し，(1)では $X\,dx$ を外力がばねに対してなす仕事としたからである．力学の問題では，ばねの伸び縮みがどんな条件かハッキリ指定していないのが普通で，熱力学的な意味に立入らず，ただ力学的ポテンシャルとして U_m が使われている．もしばねが等温的に伸び縮みするなら，この問題のように，U_m は自由エネルギー F である．もしばねの伸び縮みが断熱的であれば U_m はばねの内部エネルギー U である．

【9】　熱力学第3法則によれば，絶対零度に近づくとき，熱容量はゼロに近づくことを示せ．

【解】 任意の過程に対する熱容量は $C_x = T(\partial S/\partial T)_x$ の形に書ける．ただし $(\partial S/\partial T)_x$ はその過程での絶対温度 T による偏微分で，ある量 x を固定して行うことを示す．熱力学第3法則で $T \to 0$ とするときには，他の条件を固定するから，

$$\lim_{T\to 0} S = \lim_{T\to 0}\frac{TS}{T} = \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial(TS)}{\partial T}\right)_x \Big/ \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_x = \lim_{T\to 0}\left\{S + T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_x\right\}$$
$$= \lim_{T\to 0} S + \lim_{T\to 0} C_x$$

第3法則によれば $\lim_{T\to 0} S$ は一定値（$=0$）に近づくから，$\lim_{T\to 0} C_x = 0$ を得る．

演　習　問　題

〔A〕

【1】 Helmholtz の自由エネルギー F に対して次の性質を証明せよ：

（i） 体系の自由エネルギーの値は，体系に熱量を供給するものは体系の一様な温度 T と等しい温度 $T^{(e)}$ をもつ熱源だけであると考えるとき，熱源と体系との合成系の内部エネルギーに等しい変化をする．ただし熱源は外界から仕事を受けないし，また体系以外に熱を供給しないとする．

（ii） 体系がその温度を一定に保ちながら変化をするとき，体系が外界から受けとる仕事は体系の自由エネルギーの増し高に等しい．

【2】 内部エネルギー U およびエンタルピー H が圧力 p と体積 V とによって定められるような体系がある．この体系について次の関係式を証明せよ：

（i） $dU = C_V\dfrac{\kappa}{\alpha}\,dp + \left(\dfrac{C_p}{\alpha} - pV\right)\dfrac{dV}{V}$

（ii） $dH = \left(C_V\dfrac{\kappa}{\alpha} + V\right)dp + \dfrac{C_p}{\alpha}\dfrac{dV}{V}$

ただし C_V，C_p はそれぞれ定積および定圧熱容量であり，κ は等温圧縮率，α は定圧体膨張係数である．

【3】 ある体系を断熱準静的に圧縮する場合の温度変化の割合（断熱温度係数）$\chi_S = (\partial T/\partial p)_S$ を定圧体膨張係数 α と定圧熱容量 C_p とを使って表せ．またこの χ_S を使って，圧力一定の下で準静的に膨張するときのエントロピーの増し高を求めよ．

【4】 状態方程式を圧力についての展開形 $pV = A(T) + B(T)\,p + C(T)\,p^2 + \cdots$ に書くとき，実験から展開係数 $A(T)$，$B(T)$，$C(T)$，$\cdots$ を定めて，Gibbs 自由エネルギー G，エンタルピー H，およびエントロピー S を計算する公式を作れ．

【5】 Helmholtz 自由エネルギー F，Gibbs 自由エネルギー G を用い，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T + p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V, \qquad \left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

を証明せよ．

【6】
$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T - V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -C_p\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

を示せ．

【7】 体積 V が一定のとき，圧力 p が絶対温度 T に比例する気体のエントロピー S は体積とともに増大することを示せ．

【8】 内部エネルギー，エンタルピー，エントロピー，圧力および体積を U，H，S，p，V とするとき，次の不等式を証明せよ：

（i） $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H < 0$，　（ii） $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U > 0$

【9】 気体が体積 V から $V + dV\,(dV > 0)$ に断熱的に自由膨張する過程，および気体が圧力 p から圧力 $p + dp\,(dp < 0)$ へ Joule - Thomson 過程で断熱的に膨張する過程は不可逆であることを示せ．

【10】 気体の定圧体膨張係数は正である．準静的断熱膨張では必ず温度の低下が起こること，またこの低下は同一の圧力低下に対応する断熱 Joule - Thomson 効果における温度低下よりも必ず大きいことを示せ．

【11】（i） 断熱圧縮率と等温圧縮率の比が定積比熱と定圧比熱の比に等しいことを示せ（ヤコビアンを用いよ）．

（ii） (3.37 b) を証明し，特にその例として断熱圧縮率と等温圧縮率の大小を論ぜよ．

（iii） これを Le Chatelier - Braun の原理によって物理的に解釈せよ．

【12】 理想気体の定圧熱容量 C_p は（n mol について）普通

$$C_p = nC_p{}^0 + nC_{\mathrm{vib}}(T)$$

によって表される．（ここに $C_p{}^0$ は分子の並進運動と回転に関する定圧モル比熱で，単原子分子気体では $C_p{}^0 = (5/2)R$，2 原子分子気体では $C_p{}^0 = (7/2)R$，多原子分子気体では $C_p{}^0 = 4R$ である．また $C_{\mathrm{vib}}(T)$ は分子の内部振動によるモル比熱である．$\lim_{T\to 0} C_{\mathrm{vib}}(T) = 0$）．

Gibbs 自由エネルギーおよびエントロピーを与える公式を導け．

【13】 それぞれ n_1 mol，n_2 mol の 2 成分から成る混合気体の Gibbs 自由エネルギーを与える公式を導け．

【14】 一定の長さ l に保ったゴム糸の張力 X を温度を変えて測定したところ，$X = AT$（A（> 0）は l によって決まる定数，T は絶対温度）の結果を得た．このようなゴム糸の内部エネルギー U は温度だけの関数であり，エントロピー S は長さ l とともに減少すること

を示せ．

【15】 前問のようなゴム糸を断熱的に引き伸ばすと温度が上昇すること，また張力を一定に保って温度を高めるとき長さが縮むことを示せ．

【16】 Helmholtz 自由エネルギーから Gibbs - Duhem の関係（3.12）を導け．

【17】 熱力学第 3 法則によれば，熱膨張係数$(\partial V/\partial T)_p/V$，圧力係数$(\partial p/\partial T)_V$ は $T \to 0$ とともにゼロに近づくことを示せ．

【18】 針金の張力を X，長さを x とすれば$(\partial X/\partial x)_{S,p} > 0$，$(\partial X/\partial x)_{T,p} > 0$ となることを示せ．

【19】 $(\partial \mu/\partial N)_{T,p} > 0$ となることを示せ．

【20】 等温磁化率 χ_T をもつ常磁性体がある．その自由エネルギー F を磁化 M と温度 T の関数として求め，これから内部エネルギー U，エントロピー S を導け．

〔**B**〕

【21】 1 種類の粒子 N 個から成る体系を考える．その内部エネルギーを U，絶対温度を T，体積を V，粒子 1 個当りの化学ポテンシャルを μ とするとき，次式を証明せよ：

（i） $(\partial U/\partial N)_{T,V} - \mu = -T(\partial \mu/\partial T)_{V,N}$

（ii） $(\partial N/\partial T)_{V,\mu/T} = (\partial N/\partial \mu)_{T,V}(\partial U/\partial N)_{T,V}/T$

（iii） $(\partial U/\partial T)_{V,\mu/T} - (\partial U/\partial T)_{V,N} = (\partial N/\partial \mu)_{T,V}(\partial U/\partial N)_{T,V}{}^2/T \geqq 0$

【22】 定積熱容量 C_V を絶対温度 T，体積 V，化学ポテンシャル μ の関数として計算するのに都合のよい公式を作れ．ただし体系は 1 種類の粒子 N 個より成るとし，μ は粒子 1 個当りのものとする．

【23】 体積一定，粒子数一定の条件のもとにおけるある体系の熱容量 $C_{V,N}$ と，体積一定，化学ポテンシャル一定の条件のもとにおける同じ体系の熱容量 $C_{V,\mu}$ を比較し，これを Le Chatelier - Braun の原理によって解釈せよ．

【24】 常磁性体について，等温磁化率 χ_T と断熱磁化率 χ_S との間に

$$\chi_S = \chi_T C_M / C_H$$

の関係があることを示せ．ただし C_M は磁化 M が一定値を保つように加熱するときの熱容量，C_H は磁場 H を一定にするものである．また磁性体の体積変化は無視してよいものとする．また磁化 M の T，H 依存性が知られているとき，$C_M - C_H$ を計算する公式を作れ．（ヤコビアンの方法を用いよ．）

【25】 $\chi_T = C/T$（Curie の法則）にしたがう常磁性体がある．磁化 $M = 0$ の場合の熱容量が b/T^2 なる形をもつとすれば，磁場一定のもとにおける熱容量 C_H，磁化一定の場合の

熱容量 C_M，および一定磁場 H_0 に加えてわずかに磁場を変化させる場合の断熱磁化率，$\chi_S(H_0) = (\partial M/\partial H)_S$ ($H = H_0$) を求めよ．

【26】 常磁性体の等温磁化率 χ_T は T が 0 K に近づくにしたがい，$\partial\chi_T/\partial T \to 0$ を満たすことを示せ．

【27】 断熱消磁法によって 0 K に到達することは不可能であることを示せ．

【28】 例題［8］の問題に対して，$F^*(T, X) = F(T, x) - Xx$ で定義される自由エネルギー F^* を使って考えることもできる．この自由エネルギーの物理的な意味，特に $dF^*(T, X)$ の意味を例題［1］にならって説明せよ．

【29】 等温磁化率 χ_T をもつ常磁性体が磁場 H の中にあるときの自由エネルギーとして

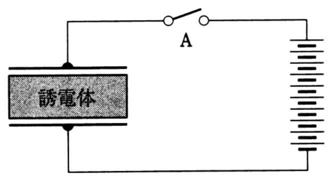
$$F^*(T, H) = F^*(T, 0) - \frac{V}{2}\chi_T H^2 \tag{1}$$

また誘電率 ε をもつ誘電体が電場 E の中にあるときの自由エネルギーとして

$$F^*(T, E) = F^*(T, 0) - \frac{V}{8\pi}(\varepsilon - 1)E^2 \tag{2}$$

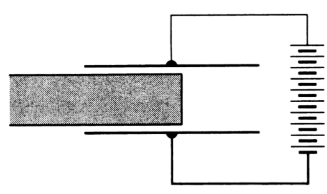
(V = 体積) なる形がしばしば用いられる．前問にならって，この種の自由エネルギーと $F(T, M)$ または $F(T, P)$ との相違を述べよ (M = 磁化，P = 電気分極)．またこれらの場合についてエントロピー S を求めよ．

【30】 温度に依存する誘電率 $\varepsilon(T)$ をもつ物質を平行平板蓄電器の中に置き，右図のように蓄電器を一定の起電力をもつ電池につなぐ．スイッチ A を閉じている場合，開いている場合に，誘導体の熱容量はそれぞれどうなるか．ただし誘電体の体積は変らないものとする．



【31】 前問のような蓄電器において等温準静的に電位差を 0 から Φ まで増すとき，蓄電器の中に発生する熱量を求めよ．

【32】 右図のように平行板の間に誘電体を半ば差込み，極板に一定の電位差 Φ を与えると，誘電体は極板の間に吸込まれることを説明せよ．



〔**C**〕

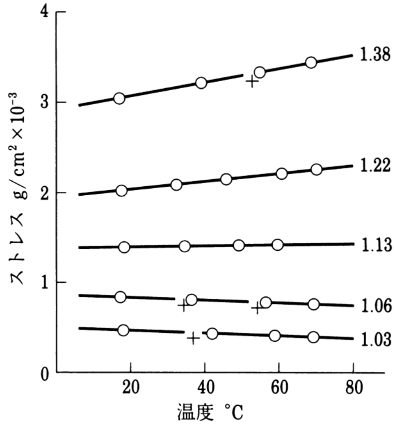
【33】 単一成分の理想気体の化学ポテンシャルは $\mu = \phi(T) + kT\log\{p/p_0(T)\}$ の形をも

つ．これから熱力学関数 $J(T, V, \mu)$ の形を求め，(3.5) の関係を検証せよ．

【34】 適度に加硫したゴム糸を一定の長さに保ち温度を変えて，そのストレスの変化を測定したのが右図である．温度 T_0 における自然の長さを l_0 とすれば全張力(ストレス × 断面積) と l との関係は

$$X = AT\left[\frac{l}{l_0} - \{1 + \alpha(T - T_0)\}\left(\frac{l_0}{l}\right)^2\right]$$

によってよく表される．ここに α は熱膨張係数で $7 \times 10^{-4}\,\mathrm{deg}^{-1}$ の程度である．このゴムを温度 T_0 で自然の長さ l_0 からその L 倍に急激に（断熱準静的に）引き伸ばす場合の温度変化（Joule 効果という）ΔT を求め，これを L の関数として図示せよ．



問 題 解 答

【1】 例題［1］と同じように証明すればよいが，いまの場合には一様な温度が定義されるとしているから準静的過程だけを考えればよい．したがって無限小過程の式を書く．

（i） 熱源は常に準静的変化をし，体系に有限の熱量 $d'Q$ を供給しても，その温度 $T^{(e)}$ を変えない．また熱源は外界から仕事を受けないとしているから，外に出した熱量 $d'Q$ の値によって一義的に状態変化が定まるとみてよい．熱源の内部エネルギー $U^{(e)}$ およびエントロピー $S^{(e)}$ の変化は，熱力学第 1，第 2 法則を適用すると次式で与えられる：

$$dU^{(e)} = -\,d'Q, \qquad dS^{(e)} = -\,d'Q/T^{(e)} \tag{1}$$

体系の内部エネルギーおよびエントロピーを U, S と書くと，合成系の内部エネルギーは $U^* = U + U^{(e)}$，エントロピーは $S^* = S + S^{(e)}$ である．これらの量は両系の状態変数の関数である．合成系に対して外界からの熱量の供給はないから，熱力学第 2 法則により，

$$dS^* = 0\,, \qquad \therefore\quad dS^{(e)} = -\,dS \tag{2}$$

が成り立つ．$dS^{(e)}$ は熱源の状態変数の変化にともなう $S^{(e)}$ の増し高であり，dS は体系の状態変数の変化による S の増し高である．(2) は両者の大きさについて等しいことを規定しているにすぎない．合成系の内部エネルギーの増し高は，両系の状態変数が変るために生ずる dU, $dU^{(e)}$ の和に等しい．この場合両系の状態変数が互いに独立に変るか，互いに関係をもって変るかは，dU, $dU^{(e)}$ の値の計算には直接必要がない．U, $U^{(e)}$ の関数形はそれぞれの系の熱平衡状態でのものを使うからである．(1) から $dU^{(e)} = T^{(e)}\,dS^{(e)}$．(2) を代入して，$dU^{(e)} = -\,T^{(e)}\,dS$．したがって $dU^* = dU + dU^{(e)} = dU - T^{(e)}\,dS$．この式で

dU，dS は体系の状態変数が変化するための増し高で，$T^{(e)}$ は熱源の状態量であり，しかも一定と見なせるのであるから，$dU - T^{(e)}dS$ は $U - T^{(e)}S$ という関数で体系の状態変数を変化させたときの増し高 $d(U - T^{(e)}S)$ に等しい．体系の温度 T は常に $T^{(e)}$ に等しく保たれるとしているから $d(U - T^{(e)}S) = d(U - TS) = dF$ と書いてもさしつかえない．こうして次式が証明された：

$$dU^* = dF \qquad (3)$$

右辺は体系の状態変数だけの関数で，左辺は熱源の状態変数をも含む．しかしこれは熱源の状態変数が体系の状態変数だけで一義的に定まる値をとることを意味するわけではない．$d'Q$ は，体系の状態変数の変化高ばかりでなく，途中の変化の仕方によっても値が変るからである．したがって一般に（3）を $F = U^*$ という形に書くわけにはいかない．$T^{(e)} = T$ という条件だけで体系の状態変数の途中の変化の仕方が完全に定まるような場合ならば，もちろん $F = U^*$（付加定数を除いて）と書いてさしつかえない．

（ii） 合成系に熱力学第1法則を適用する．合成系に供給されるのは，外界から体系に加えられる仕事 $d'A$ だけであるから，$dU^* = d'A$ となる．（3）によれば次式を得る：

$$dF = d'A \qquad (4)$$

この関係式は自由エネルギーという名の由来であった（100頁の余談参照）．

【2】 (3.1)，(3.2) で S を p，V の関数とみれば，

$$dU = T\,dS - p\,dV = T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p - p\right\}dV \qquad (1)$$

$$dH = T\,dS + V\,dp = \left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V + V\right\}dp + T\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV \qquad (2)$$

$S(T, V) = S(T(p, V), V)$（状態方程式を用い T を p，V の関数とみる）とみれば

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \qquad (3)$$

また $S(T, p) = S(T(p, V), p)$ とみれば

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{TV\alpha} \qquad (4)$$

（3）に対して (1.23) の応用，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{\kappa}{\alpha}$$

を用いれば

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V\kappa}{T\alpha} \qquad (5)$$

（4），（5）を（1），（2）に入れれば求める式が得られる．

（注）（3），（4），（5）の変換はヤコビアンを使って次のようにしてもよい．

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{\partial(S, V)}{\partial(p, V)} = \frac{\partial(S, V)}{\partial(T, V)}\frac{\partial(T, V)}{\partial(p, T)}\Big/\frac{\partial(p, V)}{\partial(p, T)}$$

$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V\left\{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\}\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \frac{C_V\kappa}{\alpha T}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{\partial(S, p)}{\partial(V, p)} = \frac{\partial(S, p)}{\partial(T, p)}\Big/\frac{\partial(V, p)}{\partial(T, p)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\Big/\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

余分な変数を次々に入れてヤコビアンの形にする．その入れ方によく注意せよ．

【3】 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$，$C_p=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$ であるから，ヤコビアンの方法により，

$$\chi_S=\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S=\frac{\partial(S,\ T)}{\partial(S,\ p)}=\frac{\partial(S,\ T)}{\partial(p,\ T)}\Big/\frac{\partial(S,\ p)}{\partial(p,\ T)}=-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p$$

$$=\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=\frac{TV\alpha}{C_p}$$

((3.4) から出る Maxwell の関係式 (3.21 a) を用いた.)

圧力一定でのエントロピーの体積依存性は $(\partial S/\partial V)_p$．これを変形すると前問の解の（4）のようになるから，$(\partial S/\partial V)_p=1/\chi_S$．（または前問の解の（4）の途中から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=-\left\{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_T\right\}\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S=\frac{1}{\chi_S}$$

としてもよい．ここに Maxwell の関係式 (3.21 a) を用いた.)

【4】 $V=(\partial G/\partial p)_T$ に状態方程式を入れて，$(\partial G/\partial p)_T=A/p+B+Cp+\cdots$．積分して，

$$G(T,p)=G(T,p_0)+A\log\frac{p}{p_0}+B(p-p_0)+\frac{1}{2}C(p^2-p_0{}^2)+\cdots \qquad (1)$$

これから

$$S=-\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_p=S(T,p_0)-A'\log\frac{p}{p_0}-B'(p-p_0)-\frac{1}{2}C'(p^2-p_0{}^2)+\cdots \qquad (2)$$

$$H=G+TS=H(T,p_0)+(A-TA')\log\frac{p}{p_0}+(B-TB')(p-p_0)$$
$$+\frac{1}{2}(C-TC')(p^2-p_0{}^2)+\cdots \qquad (3)$$

ただし，$A'=dA/dT$ など．$G(T,p_0)$，$S(T,p_0)$，$H(T,p_0)$ を定めるには熱容量の知識がいる．(1)，(2)，(3) から，必要なら U，F などを p，T の関数として表すことは容易である（結果省略）．

【5】 (3.3) から $F=U-TS$，$S=-(\partial F/\partial T)_V$，

$$\therefore\quad U=F-T(\partial F/\partial T)_V$$

これを V で微分し，$(\partial F/\partial V)_T=-p$ を入れれば $(\partial U/\partial V)_T=-p+T(\partial p/\partial T)_V$．

同様に，

$$G=H-TS,\qquad S=-(\partial G/\partial T)_p,\qquad H=G-T(\partial G/\partial T)_p$$

$(\partial G/\partial p)_T=V$ により，

$$(\partial H/\partial p)_T=V-T(\partial V/\partial T)_p$$

（注） 第 2 章例題［2］,［4］, 問題［15］でやった問題であるが，自由エネルギーを用いると簡単である．

【6】 例題［2］の類題．前半は前問で証明ずみ．後半は Maxwell の関係式 $(\partial V/\partial T)_p=-(\partial S/\partial p)_T$（(3.4)の全微分式から出る）を

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T=\frac{\partial(S,T)}{\partial(p,T)}=\frac{\partial(S,T)}{\partial(S,p)}\frac{\partial(S,p)}{\partial(p,T)}=-\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p=-\frac{C_p}{T}\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S$$

に入れればよい．

【7】 問題の気体の状態方程式は $p = f(V)T$ の形である．これを(3.21 a)に代入すれば，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = f(V) = \frac{p}{T}$$

$p > 0$，$T > 0$ によって，右辺は正である．

【8】（i） (3.2) により，組成を変えないとき，$dH = 0$ ならば $T\,dS + V\,dp = 0$ となるから，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_H = -\frac{V}{T} < 0$$

（ii） (3.1) より，組成を変えないとき，$dU = 0$ ならば $T\,dS - p\,dV = 0$ となるから，

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_U = \frac{p}{T} > 0$$

（注） 第 2 章 例題［2］に示したように，状態方程式が $p = f(V)T$ の形であれば，内部エネルギーは体積 V によらない．この系では $(\partial S/\partial V)_U = (\partial S/\partial V)_T$ となる．したがって前問は（ii）の特殊な場合になっていることがわかる．

【9】 これらの場合，それぞれ内部エネルギー $U = \text{const.}$，またはエンタルピー $H = \text{const.}$ の過程であるが，前問により $(\partial S/\partial V)_U > 0$，$(\partial S/\partial p)_H < 0$ であるから，いずれの場合もエントロピーが増す．したがって，これらは断熱不可逆過程である．

【10】 準静的断熱膨張は気体にかける外圧を低下させて実現される．気体の圧力 p は外圧に等しいから，この場合の温度低下は $(\partial T/\partial p)_S$ から計算される．T は気体の絶対温度，S はエントロピーである．この量は問題［3］で断熱温度係数とよんだ量であり，定圧体膨張係数 α と定圧熱容量 C_p とを使って，$(\partial T/\partial p)_S = TV\alpha/C_p$ と書けることがわかっている．T，V，C_p は正であるから，$\alpha > 0$ ならば $(\partial T/\partial p)_S > 0$ である．これは圧力を減少させると温度が低下することを示す．

Joule - Thomson 過程での温度低下は，第 2 章 問題［24］で考えたように

$$(\partial T/\partial p)_H = \{T(\partial V/\partial T)_p - V\}/C_p = (T\alpha - 1)V/C_p$$

によって定められる．これは必ずしも正ではなく，負にもなる（第 2 章 問題［44］参照）．温度低下が起こるとすれば，$T\alpha - 1 > 0$ のときであるが，この式の左辺の第 2 項 -1 は準静的断熱膨張のときになかった項で，この項の効果だけ温度低下が小さくなる．十分小さい圧力低下 $-\Delta p > 0$ のときを比べてみよう．準静的断熱膨張のときの温度低下 $-(\Delta T)_S > 0$ と Joule - Thomson 過程のときのもの $-(\Delta T)_H > 0$ との差は

$$\{-(\Delta T)_S\} - \{-(\Delta T)_H\} = \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H\right](-\Delta p) = \frac{V}{C_p}(-\Delta p) > 0$$

（注） この問題からわかるように，気体の温度を低下させる目的（たとえば液化のため）に対しては，準静的断熱膨張の方が次の二つの点で Joule - Thomson 過程よりも原理的にすぐれている： 第一にすべての気体が冷却を起こし，第二に温度低下が一層大きい．しかし技術的には Joule - Thomson 効果を起こさせる方がやさしい．

【11】（i）

$$\frac{\kappa_S}{\kappa_T} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S \Big/ \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = \frac{\partial(V, S)}{\partial(p, S)} \Big/ \frac{\partial(V, T)}{\partial(p, T)}$$

$$= \frac{\partial(V, S)}{\partial(V, T)} \bigg/ \frac{\partial(p, S)}{\partial(p, T)} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_V}{C_p} \tag{1}$$

(ii)
$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{Y_k} = \frac{\partial(Y_i, Y_k)}{\partial(y_i, Y_k)} = \frac{\partial(Y_i, Y_k)}{\partial(y_i, y_k)} \bigg/ \frac{\partial(y_i, Y_k)}{\partial(y_i, y_k)}$$

$$= \left\{\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{y_k}\left(\frac{\partial Y_k}{\partial y_k}\right)_{y_i} - \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_k}\right)_{y_i}\left(\frac{\partial Y_k}{\partial y_i}\right)_{y_k}\right\} \bigg/ \left(\frac{\partial Y_k}{\partial y_k}\right)_{y_i} \tag{2}$$

$dU = y_i\, dY_i + y_k\, dY_k + \cdots$ であるから，$\Phi = U - y_i Y_i - y_k Y_k$ とすると

$$d\Phi = -Y_i\, dy_i - Y_k\, dy_k + \cdots, \qquad \therefore\ (\partial Y_i/\partial y_k)_{y_i} = (\partial Y_k/\partial y_i)_{y_k} \tag{3}$$

これを（2）に入れれば，

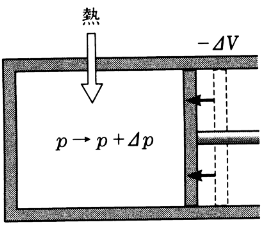
$$\left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{Y_k} = \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{y_k} - \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_k}\right)_{y_i}^2 \bigg/ \left(\frac{\partial Y_k}{\partial y_k}\right)_{y_i}, \qquad \therefore\ \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{Y_k} < \left(\frac{\partial Y_i}{\partial y_i}\right)_{y_k} \tag{4}$$

特に，$Y_i = V$，$y_i = -p$，$Y_k = S$，$y_k = T$ とすれば（4）は

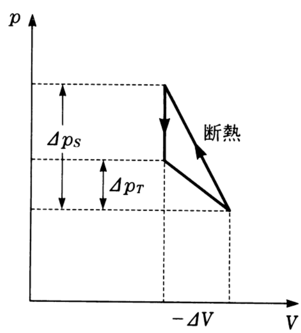
$$\kappa_S = \kappa_T - \frac{T}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \bigg/ C_p \tag{5}$$

を与える．((5)は（1）と例題［3］の（6）とからも導かれる．）ゆえに

$$\kappa_S < \kappa_T \tag{6}$$



(iii) 壁とピストンPで囲まれた物体を考える．ピストンを動かし，体積 V を $\Delta V < 0$ だけ変えたとする．この場合の圧力変化は，（6）により壁を通しての熱の移動が許されない場合は，それが可能である場合よりも大きい：



$$(\Delta p)_S > (\Delta p)_T$$

まず断熱という制約のもとに圧縮し，次のその制約を除くとすれば，圧力増加 $(\Delta p)_S$ は $(\Delta p)_T$ まで減少（緩和）する．これは，圧縮という過程 (A) で誘起された（外界と物体の間の）熱の移動という間接的効果は，(A) の効果（圧力増加）を減殺する向きに起こることを示す（Le Chatelier - Braun の原理）．

【12】 例題［7］の解にならえばよい．$C_p(T)$ を積分すれば $g_1(p, N)$ を付加関数として，

$$S = \int^T C_p(T')\frac{dT'}{T'} + g_1(p, n) = nC_p{}^0 \log T + n\int_0^T C_{\rm vib}(T')\frac{dT'}{T'} + g_1(p, n) \tag{1}$$

$(\partial G/\partial T)_p = -S$ であるから，これを積分して

$$G(p, T, n) = -nC_p{}^0(T\log T - T)$$
$$-n\int_0^T dT' \int_0^{T'} C_{\rm vib}(T'')\frac{dT''}{T''} - T\, g_1(p, n) + g_2(p, n) \tag{2}$$

$(\partial G/\partial p)_T = V$ は

$$-T\frac{\partial g_1}{\partial p}+\frac{\partial g_2}{\partial p}=V=\frac{nRT}{p}$$

を与える．

$$\therefore\quad \partial g_1/\partial p=-nR/p,\qquad \partial g_2/\partial p=0$$

$$\therefore\quad g_1(p,N)=-nR\log p+\phi_1(n),\qquad g_2=\phi_2(n) \tag{3}$$

ϕ_1，ϕ_2 は付加関数．（3）を（2）に入れ，G/n が n によらないことを考慮すれば，

$$\phi_1(n)=n\alpha\quad(\alpha=\text{定数}),\qquad \phi_2(n)=nU_0\quad(U_0=\text{定数}) \tag{4}$$

でなければならない．したがって $\alpha-C_p{}^0=iR$ (＝定数) とおけば（2），（3），（4）により

$$G(p,T,n)=n\left[U_0-C_p{}^0T\log T+RT\log p-\int_0^T dT'\int_0^{T'}C_{\text{vib}}(T'')\frac{dT''}{T''}-iRT\right] \tag{5}$$

が得られる（i は化学定数とよばれる）．エントロピーは（1）から（または（5）を微分して）

$$S=n\left[C_p{}^0\log T-R\log p+\int_0^T C_{\text{vib}}(T')\frac{dT'}{T'}+iR+C_p{}^0\right] \tag{6}$$

（注） 1 mol 当りの Gibbs 自由エネルギー（化学ポテンシャル）は（5）により

$$\bar{G}(T,p)=\bar{G}(T,p_0)+RT\log(p/p_0) \tag{7}$$

と書かれる．ここに $\bar{G}(T,p_0)$ は標準圧力 p_0 における $\bar{G}$ の値である．

【13】 第2章例題［5］により，この理想混合気体の Helmholtz 自由エネルギー F は

$$F(T,V,n_1,n_2)=F_1(T,V_1,n_1)+F_2(T,V_2,n_2)-T\varDelta S \tag{1}$$

なる形をもつ．ここに V は混合気体の体積，$V_1=Vn_1/(n_1+n_2)$，$V_2=Vn_2/(n_1+n_2)$ は混合前に気体 1，2 のそれぞれが占めていた体積，$\varDelta S$ は混合によるエントロピー増加で

$$\varDelta S=-R\left\{n_1\log\frac{n_1}{n_1+n_2}+n_2\log\frac{n_2}{n_1+n_2}\right\} \tag{2}$$

で与えられる．例題［7］の解の（9）にも示されているように，$F_1(T,V_1,n_1)$，$F_2(T,V_2,n_2)$ はそれぞれ $F_1(T,V_1,n_1)=n_1\Phi_1(T)-n_1RT\log(V_1/n_1)$，$F_2(T,V_2,n_2)=n\Phi_2(T)-n_2RT\log(V_2/n_2)$ という形をもつから，

$$F_1(T,V_1,n_1)+n_1RT\log\frac{n_1}{n_1+n_2}=n\Phi_1(T)-n_1RT\log\frac{V}{n_1}=F_1(T,V,n_1)$$

$$F_2(T,V_2,n_2)+n_2RT\log\frac{n_2}{n_1+n_2}=F_2(T,V,n_2)$$

となる．したがって（1）は

$$F(T,V,n_1,n_2)=F_1(T,V,n_1)+F_2(T,V,n_2) \tag{3}$$

(3.13) により

$$G(T,p,n_1,n_2)=n_1\frac{\partial F}{\partial n_1}+n_2\frac{\partial F}{\partial n_2}=n_1\bar{G}_1(T,p_1)+n_2\bar{G}_2(T,p_2) \tag{4}$$

ここに $p_1=n_1RT/V=pn_1/(n_1+n_2)$，$p_2=n_2RT/V=pn_2/(n_1+n_2)$（$p=(n_1+n_2)RT/V$ は全圧力）は分圧で，$\bar{G}_1(T,p_1)$，$\bar{G}_2(T,p_2)$ はそれぞれ純粋気体 1，2 が圧力 p_1，p_2 にあるときの 1 mol 当りの Gibbs 自由エネルギーであるが，それらが混合気体におけるそ

れぞれの化学ポテンシャルに等しい．

（注）　前問の注により（4）は

$$G = n_1\bar{G}_1(T, p_0) + n_2\bar{G}_2(T, p_0) + RT\left(n_1 \log\frac{p_1}{p_0} + n_2 \log\frac{p_2}{p_0}\right) \qquad (5)$$

と書かれる．p_0 はある標準圧力である．各成分の化学ポテンシャルは

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i(T, p_i) = \bar{G}_i(T, p_0) + RT \log(p_i/p_0) \qquad (6)$$

【14】　自由エネルギーを $F(T, l)$ とすると，

$$(\partial F/\partial T)_l = -S \qquad (1)$$

$$U = F + TS = F - T(\partial F/\partial T)_l \qquad (2)$$

$$X = (\partial F/\partial l)_T \qquad (3)$$

（外からの微小仕事 $d'A$ は長さの変化に関して $d'A = X\,dl$ である）．（2）から

$$\left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_T = \left(\frac{\partial F}{\partial l}\right)_T - T\frac{\partial^2 F}{\partial l\,\partial T} = X - T\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l \qquad (4)$$

（1）から

$$\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = -\frac{\partial^2 F}{\partial l\,\partial T} = -\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l \qquad (5)$$

これらに $X = AT$ を入れると，

$$(\partial U/\partial l)_T = 0, \qquad (\partial S/\partial l)_T = -A < 0$$

したがって，題意のように U は l によらず，S は l の増大とともに減少する．（理想気体の場合との類似に注意．）

【15】　断熱可逆的な伸長（$S = \text{const.}$）に対して，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\frac{(\partial S/\partial l)_T}{(\partial S/\partial T)_l} = -\frac{T}{C_l}\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T = \frac{TA}{C_l} > 0 \qquad (1)$$

ここに C_l は長さを一定に保つときの熱容量，A は前問の張力係数．また，

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_X = -\frac{(\partial X/\partial T)_l}{(\partial X/\partial l)_T} = -A\Big/\left(\frac{\partial X}{\partial l}\right)_T \qquad (2)$$

ところで $(\partial X/\partial l)_T > 0$ は熱力学的安定性から要求される（(3.34)の例，(3.35 b)に類似）．（1），（2）により題意のようになることがわかる．

【16】　温度 T，体積 V，j 種粒子数 $N_j\,(j = 1, 2, \cdots)$ の関数としての Helmholtz 自由エネルギー $F(T, V, N_1, N_2, \cdots)$ は，容量性の量であるから

$$F(T, \alpha V, \alpha N_1, \alpha N_2, \cdots) = \alpha F(T, V, N_1, N_2, \cdots)$$

を満たす．両辺を α で微分した後，α を 1 とおけば

$$F = V\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} + \sum_j N_j\left(\frac{\partial F}{\partial N_j}\right)_{T,V,N_j'}$$

$$\therefore \quad F = -pV + \sum N_j \mu_j$$

この両辺の微分を作り，(3.3) を入れれば (3.12) が出る．

【17】　Maxwell の関係式 (3.21 a) により，

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T, \qquad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$$

第 3 法則によれば一様な物質のエントロピー S は密度が有限である限り，$T \to 0$ とともに

圧力または密度によらず一定値に近づく．したがって

$$\lim_{T\to 0}(\partial S/\partial p)_T = 0, \qquad \lim_{T\to 0}(\partial S/\partial V)_T = 0$$

$$\therefore \quad \lim_{T\to 0}(\partial V/\partial T)_p = 0, \qquad \lim_{T\to 0}(\partial p/\partial T)_V = 0$$

［**別証**］ 第3法則から，

$$S = \int_0^T \frac{C_p}{T}\, dT$$

$$-\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \int_0^T \left(\frac{\partial C_p}{\partial p}\right)_T \frac{dT}{T}$$

$$= -\int_0^T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_p dT$$

$$= -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + \lim_{T\to 0}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p$$

$$\therefore \quad \lim(\partial V/\partial T)_p = 0$$

ここに $(\partial C_p/\partial p)_T = -T(\partial^2 V/\partial T^2)_p$（例題［3］参照）を用いた．$(\partial p/\partial T)_V$ も同様．

【18】 $(\partial U/\partial x)_S = X$ であるから，$\delta S = \delta p = 0$ として (3.32 b) は $2\delta_2 U = \delta X\, \delta x = (\partial X/\partial x)_{S,p}\delta x^2 \geqq 0$ と書かれる．ゆえに

$$(\partial X/\partial x)_{S,p} > 0 \tag{1}$$

また $\delta T = \delta p = 0$ とすれば (3.32 b) は $2\delta_2 U = (\partial X/\partial x)_{T,p}\delta x^2$，ゆえに

$$(\partial X/\partial x)_{T,p} > 0 \tag{2}$$

あるいは

$$\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_S = \frac{\partial(X, S)}{\partial(x, S)} = \frac{\partial(X, S)}{\partial(X, T)}\frac{\partial(X, T)}{\partial(x, T)}\frac{\partial(x, T)}{\partial(x, S)} = \frac{C_X}{C_x}\left(\frac{\partial X}{\partial x}\right)_T$$

($p=$ 一定) から，$C_X > 0$，$C_x > 0$ により $(\partial X/\partial x)_S$ と $(\partial X/\partial x)_T$ が同符号であることを用いてもよい．

【19】 (3.32 b) にしたがい T，p，N を独立変数にとり，しかも $\delta T = \delta p = 0$ とすれば

$$2\delta_2 U = (\partial\mu/\partial N)_{T,p}\,\delta N^2 \geqq 0, \qquad \therefore \quad (\partial\mu/\partial N)_{T,p} \geqq 0$$

【20】 第2章 問題［39］と類似するがより一般的である．いま体積変化は考えないとし，単位体積の物質を考える．自由エネルギー $F(T, M)$ について

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M = -S \tag{1}$$

$$-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right) = U \tag{2}$$

$$\left(\frac{\partial F}{\partial M}\right)_T = H \tag{3}$$

が成り立つ．磁化 M と磁場 H の関係は題意により，

$$M = \chi_T H \tag{4}$$

（4）を（3）に入れて積分すれば

$$F(T, M) = F(T, 0) + \frac{1}{2}\frac{M^2}{\chi_T} \quad \left(= F(T, 0) + \frac{1}{2}\chi_T H^2\right) \tag{5}$$

したがって

$$S(T,M)=S(T,0)-\frac{1}{2}\left(\frac{d}{dT}\chi_T{}^{-1}\right)M^2 \tag{6}$$

$$U(T,M)=U(T,0)+\frac{1}{2}\left\{\chi_T{}^{-1}-T\frac{d}{dT}\chi_T{}^{-1}\right\}M^2 \tag{7}$$

ここに　$S(T,0)=-F'(T,0)$, $U(T,0)=F(T,0)-T\,F'(T,0)$.

(注) 特に Curie - Weiss の法則

$$\chi_T{}^{-1}=(T-\theta)/C \tag{8}$$

を仮定すれば（6），（7）から第2章問題［39］の答がすぐに得られる．

【21】 （i） 独立変数 T，V，N に対して便利な熱力学関数は Helmholtz の自由エネルギー $F=U-TS$ である．$U=F+TS=F-T(\partial F/\partial T)_{N,V}$ からただちに

$$(\partial U/\partial N)_{T,V}=\mu-T(\partial^2F/\partial T\,\partial N)_V=\mu-T\,(\partial\mu/\partial T)_{V,N}$$

（ii） 独立変数を T，V，$\xi=\mu/T$ から T，V，μ に変えると，$(\partial\xi/\partial T)_{\mu,V}=-\mu/T^2$，$(\partial\xi/\partial\mu)_{T,V}=1/T$ に注意して，

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\xi}=\frac{\partial(N,\xi,V)}{\partial(T,\xi,V)}=\frac{\partial(N,\xi,V)}{\partial(T,\mu,V)}\bigg/\frac{\partial(T,\xi,V)}{\partial(T,\mu,V)}$$

$$=\begin{vmatrix}\left(\dfrac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} & \left(\dfrac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}\\ \left(\dfrac{\partial\xi}{\partial T}\right)_{\mu,V} & \left(\dfrac{\partial\xi}{\partial\mu}\right)_{T,V}\end{vmatrix}\frac{1}{\left(\dfrac{\partial\xi}{\partial\mu}\right)_{T,V}}=\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}-\frac{\left(\dfrac{\partial\xi}{\partial T}\right)_{\mu,V}}{\left(\dfrac{\partial\xi}{\partial\mu}\right)_{T,V}}\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

$$=\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}+\frac{\mu}{T}\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

第1項から $(\partial N/\partial\mu)_{T,V}$ をくくり出すことはやさしい：

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}=\frac{\partial(N,\mu,V)}{\partial(T,\mu,V)}==\frac{\partial(N,\mu,V)}{\partial(N,T,V)}\frac{\partial(N,T,V)}{\partial(T,\mu,V)}=-\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{N,V}\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}$$

したがって，

$$\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu/T}=\left(\frac{\partial N}{\partial\mu}\right)_{T,V}\left\{\frac{\mu}{T}-\left(\frac{\partial\mu}{\partial T}\right)_{V,N}\right\}$$

これに（i）で証明した結果を代入すれば求める式が得られる．

(iii) これは定積熱容量の粒子数を一定にするものと ξ を固定するものとの差を計算する問題である．独立変数を T，V，ξ から T，V，N に変えると，

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,\xi}=\frac{\partial(U,\xi,V)}{\partial(T,\xi,V)}=\frac{\partial(U,\xi,V)}{\partial(T,N,V)}\bigg/\frac{\partial(T,\xi,V)}{\partial(T,N,V)}$$

$$=\begin{vmatrix}\left(\dfrac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V} & \left(\dfrac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\\ \left(\dfrac{\partial\xi}{\partial T}\right)_{N,V} & \left(\dfrac{\partial\xi}{\partial N}\right)_{T,V}\end{vmatrix}\frac{1}{\left(\dfrac{\partial\xi}{\partial N}\right)_{T,V}}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,V}-\frac{\left(\dfrac{\partial\xi}{\partial T}\right)_{N,V}}{\left(\dfrac{\partial\xi}{\partial N}\right)_{T,V}}\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}$$

$$=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}+\left(\frac{\partial U}{\partial N}\right)_{T,V}\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\xi,V}$$

これに（ii）で証明した式を代入すれば等式が出る．不等式の方を証明するには (3.35c) はいまの場合 $(\partial\mu/\partial N)_{T,V}\geqq 0$ となることを使えばよい．$(\partial N/\partial\mu)_{T,V}=1/(\partial\mu/\partial N)_{T,V}\geqq 0$ となることは明らかである．

【22】 エントロピーを S とすると，普通定積熱容量は粒子数 N を固定しているから，$C_{V,N} = T(\partial S/\partial T)_{V,N}$ であるが，この式で独立変数を T，V，N から T，V，μ に変えればよい：

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \frac{\partial(S,N,V)}{\partial(T,N,V)} = \frac{\partial(S,N,V)}{\partial(T,\mu,V)} \Big/ \frac{\partial(T,N,V)}{\partial(T,\mu,V)}$$

$$= \begin{vmatrix} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V} & \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} \\ \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V} & \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \end{vmatrix} \frac{1}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{\mu,V} - \frac{\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{\mu,V}}{\left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V}} \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

第 1 項から出る $C_{V,\mu} = T(\partial S/\partial T)_{V,\mu}$ は化学ポテンシャル μ を固定するときの定積熱容量である．第 2 項の $(\partial S/\partial \mu)_{T,V}$ を変形するには，Maxwell の関係式に相当する式を必要とする．そのためには (3.5) から得られる式

$$S = -\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu}, \qquad p = -\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu}, \qquad N = -\left(\frac{\partial J}{\partial \mu}\right)_{T,V}$$

を使えば

$$\left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V} = -\frac{\partial^2 J}{\partial \mu\, \partial T} = \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}$$

ゆえに

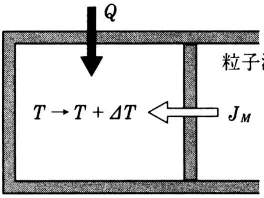
$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{V,\mu} - \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}^2 \Big/ \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{1}$$

両辺に T を掛けて

$$C_{V,N} = C_{V,\mu} - T\left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu}^2 \Big/ \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_{T,V} \tag{2}$$

【23】 前問（2）により，

$$C_{V,N} \leqq C_{V,\mu} \tag{1}$$



（これは $C_V \leqq C_p$ と類似している）．これを解釈するには§ 3.9 の例にならえばよい．考える系が物質粒子をも透す透熱壁で包まれているとする．この系に熱 Q を与えた（作用 A）ときの温度の上昇 ΔT を問題にする．この場合，熱の流れにともなって物質の流れ J_M が起こる（2 次的効果 b）．Le Chatelier - Braun の原理にしたがえば，J_M を禁止した場合の温度上昇 $(\Delta T)_N$ は，その禁止がない場合の温度上昇（μ 一定の条件でのもの）$(\Delta T)_\mu$ よりも大きい．（なぜならば，禁止を解いた場合に起こる物質の流れ J_M は，作用 A を打消す向き，すなわち系の温度を低める向きに起こるからである．）すなわち

$$(\Delta T)_N > (\Delta T)_\mu \tag{2}$$

$(\Delta T)_N = Q/C_{V,N}$，$(\Delta T)_\mu = Q/C_{V,\mu}$ であるから，（2）は（1）と同じ意味である．

（注） 定圧比熱については、1 成分系について $C_{p,N}$ の代りに $C_{p,\mu}$ を考えることはできない．Gibbs - Duhem の関係 (3.12) により，T，p，μ の間に関係があり，これらの変数は独立でないからである．

【24】 第1章問題［19］，第2章問題［14］と同じであるが，ヤコビアンの方法を用いると簡単である：

$$\chi_S=\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S=\frac{\partial(M,S)}{\partial(H,S)}=\frac{\partial(M,S)}{\partial(M,T)}\frac{\partial(M,T)}{\partial(H,T)}\frac{\partial(H,T)}{\partial(H,S)}$$

$$=\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H=\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M\Big/\left\{T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H\right\}=\chi_T\frac{C_M}{C_H}$$

また，(3.39) にならって，

$$C_M=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M=T\frac{\partial(S,M)}{\partial(T,M)}=T\frac{\partial(S,M)}{\partial(T,H)}\Big/\frac{\partial(T,M)}{\partial(T,H)}$$

$$=\frac{T}{(\partial M/\partial H)_T}\begin{vmatrix}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H & \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T\\ \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H & \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T\end{vmatrix}=\frac{T}{(\partial M/\partial H)_T}\left\{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T-\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H\right\}$$

$$=T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H-T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2\Big/\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T=C_H-T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2\Big/\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \qquad (1)$$

ただし最後から2番目の式への書きかえには，Maxwell の関係式

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T=\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H \qquad (2)$$

を用いた．これは $dF=-S\,dT+H\,dM$ を $F^*=F-HM$ に変換した関係

$$dF^*=-S\,dT-M\,dH \qquad (3)$$

から得られる．（ここでは S，M，C_M，C_H は単位質量の磁性体に関するものとした．）

【25】 題意により

$$T\,dS(T,0)/dT=C_{M=0}=b/T^2 \qquad (1)$$

積分して，

$$S(T,0)=-b/(2T^2)+B \qquad (B=\text{const.}) \qquad (2)$$

$dF(T,0)/dT=-S(T,0)$ を積分して，

$$F(T,0)=A-BT-b/(2T) \qquad (A=\text{const.}) \qquad (3)$$

題意により

$$M=CH/T \qquad (C=\text{const.}) \qquad (4)$$

問題［20］の（5）は

$$F(T,M)=A-BT-b/(2T)+TM^2/(2C) \qquad (5)$$

これから

$$S(T,M)=-\partial F/\partial T=B-b/(2T^2)-M^2/(2C) \qquad (6)$$

$$\therefore\quad C_M=T(\partial S/\partial T)_M=b/T^2\quad(=C_{M=0}) \qquad (7)$$

また（6）は

$$S(T,H)=B-b/(2T^2)-CH^2/(2T^2) \qquad (8)$$

と書けるから，

$$C_H=T(\partial S/\partial T)_H=(b+CH^2)/T^2 \qquad (9)$$

断熱磁化率を求める直接的な方法として，（4）によって（6）から T を消去すると，

$$S(H, M) = B - \frac{b}{2}\left(\frac{M}{CH}\right)^2 - \frac{M^2}{2C} \tag{10}$$

となるから

$$\chi_S = \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_{S, H=H_0} = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_M \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_H = \frac{bM^2}{C^2 H_0^3} \Big/ \left(\frac{bM}{C^2 H_0^2} + \frac{M}{C}\right)$$
$$= \frac{C}{T}\frac{b}{b + CH_0^2} \tag{11}$$

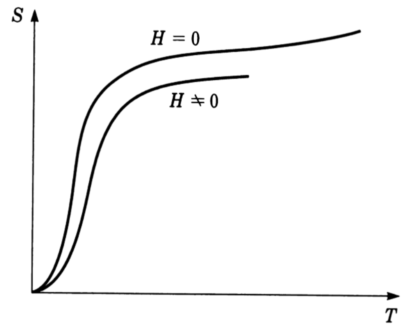
（注）　実際の常磁性体（鉄族または希土類イオンを含む塩類など）についてこの解析がしばしば用いられる（久保亮五：「磁性」（岩波講座 現代物理学）43 ページ参照）．ただし，これは $T \to 0$ では使えない．

【26】　熱力学第 3 法則によれば，エントロピー S は，$T \to 0$ において磁場 H によらない極限値をもつ．したがって $(\partial S/\partial H)_T \to 0\ (T \to 0)$．問題［24］の解答の（2）により，$\lim_{T \to 0} (\partial M/\partial T)_H = 0$，ここに $M = \chi_T H$ を入れると

$$\lim_{T \to 0} (\partial \chi_T/\partial T) = 0$$

（注）　ゆえに，Curie の法則 $\chi = C/T$，Curie - Weiss の法則 $\chi = C/(T + \theta)$ はいずれも，有限なある温度までしか成り立たない．$T \to 0$ では必ずこれらの法則からの外れが起こる．

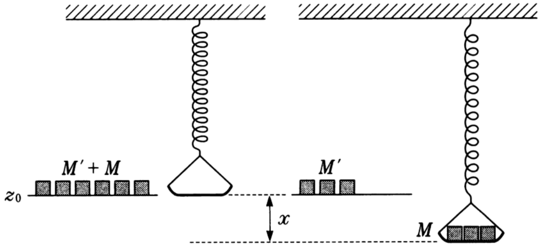
【27】　常磁性体のエントロピー $S(T, H)$ を H 一定として T に対して描くと，第 3 法則により，$T \to 0$ では H によらない定数 (0) に近づく．$H \neq 0$ に対する曲線も，$T \to 0$ では図のように $H = 0$ のエントロピー曲線に近づく．（H があまり大きくなければ，問題［20］の解の（6）により，



$$S = S(T, 0) - \frac{1}{2}\frac{d}{dT}(\chi_T{}^{-1}) \cdot M^2$$
$$= S(T, 0) + \frac{1}{2}\left(\frac{d}{dT}\chi_T\right) \cdot H^2$$

$T \to 0$ とともに，前問で示したように $d\chi_T/dT \to 0$.）したがって，有限な温度，有限な磁場から $H \to 0$ としたときには有限な T に止まり，決して 0 K は実現されない．

【28】　ばねの端に皿をつるし，おもり（質量 M）をおいて，ばねの張力 X につり合わせる．いま $X = 0$，$M = 0$ のときの皿の高さを z_0，$X = Mg$（g = 重力の加速度）の場合のばねの伸びを x



とすると，図のように z_0 の高さに貯えられているおもり（質量 M'）を含めて，おもり全体のポテンシャルエネルギー（おもりと重力場との相互作用）W は

$$W = Mg(z_0 - x) + M'gz_0 = -Mgx + (M + M')gz_0 = -Xx + \text{const.}$$

いま，温度 T でのび x の状態にあるばねの自由エネルギーを $F(T, x)$ とし，

$$F^* = F(T, x) - Xx = F + W + \text{const.} \tag{1}$$

とおけば F^* は **ばね** ＋ **おもり** の全系の自由エネルギーである（おもりは純力学的な系であるから，自由エネルギーは，すなわちポテンシャルエネルギーである）．ばね定数を k とすれば

$$X = kx \tag{2}$$

$$F = F(T, 0) + \frac{1}{2}kx^2 \tag{3}$$

$$\therefore\quad F^* = \frac{1}{2}kx^2 - Xx + F(T, 0) = -\frac{X^2}{2k} + F(T, 0) \tag{4}$$

$$dF^* = dF(T, 0) + (kx - X)dx - x\,dX = dF(T, 0) - x\,dX \tag{5}$$

（5）の最後の項は

$$-x\,dX = d(kx^2/2) + dW = d(kx^2/2) - d(Xx)$$

すなわち，ばねの自由エネルギーの増加とおもりの位置エネルギーの減少の合計である．

（注） エントロピー S について，$(\partial F^*/\partial T)_X = -S$ が正しく（4）を与えること，および $F^* + TS = U$ がばねの内部エネルギーとおもりのポテンシャルエネルギーの和であることを確かめよ．

【29】 問題［20］の解に与えたように，体積 V の常磁性体を一様に磁化し，（単位体積当りの）磁化 M，全体としての磁気モーメント MV をつくらせたとき，その自由エネルギーは $M = 0$ の状態に比べて $VM^2/(2\chi_T)$ だけ増加する．すなわち

$$F(T, M) = F(T, 0) + \frac{1}{2\chi_T}VM^2 \tag{1}$$

この磁気モーメントと外部から与えられている磁場 H との相互作用は

$$W = -HMV = -\chi_T H^2 V$$

である．この W は前題のおもりと重力場との相互作用に当る．これを含めて

$$F^* = F + W = F(T, 0) - \frac{1}{2}\chi_T H^2 V \tag{2}$$

を 磁性体 ＋ 磁場 との相互作用の系の自由エネルギーとみることができる．

誘電体の場合，誘電率を ε，電場の強さを E とすると，誘電体の電気的分極 P（上の M に当る）は $P = \{(\varepsilon - 1)/(4\pi)\}E$，（$(\varepsilon - 1)/(4\pi)$ が上の χ に当る）したがって，（1）に対応して，

$$F(T, P) = F(T, 0) + 2\pi VP^2/(\varepsilon - 1) \tag{3}$$

また（2）に対応して

$$F^*(T, E) = F(T, 0) - \frac{\varepsilon - 1}{8\pi}VE^2 \tag{4}$$

エントロピー S は，F，F^* のいずれからも求められ，もちろん一致する．磁性体の場合，

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M = S(T,0) - \frac{V}{2}\left(\frac{\partial}{\partial T}\chi_T^{-1}\right)M^2 = S(T,0) + \frac{V}{2\chi_T^2}\chi_T' M^2$$

$$= S(T,0) + \frac{V}{2}\chi_T' H^2 \qquad (5)$$

また

$$S = -\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_H = S(T,0) + \frac{V}{2}\chi_T' H^2 \qquad (5)'$$

同様に誘電体について

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial F^*}{\partial T}\right)_E = S(T,0) + \frac{V}{8\pi}\varepsilon' E^2 \qquad (6)$$

【30】 前問の解の（６）から，

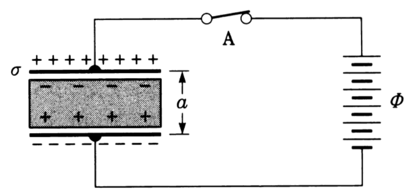
$$S(T,E) = S(T,0) + \frac{V}{8\pi}\frac{d\varepsilon}{dT}E^2 \qquad (1)$$

（**i**） スイッチ A が閉じられている場合，蓄電器の極板の間には一定の電位差 $\boldsymbol{\Phi}$，したがって一定の電場 $E_0 = \Phi/a$ が保たれる．（１）から

$$C_E = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E = C_0(T) + \frac{V}{8\pi}T\frac{d^2\varepsilon}{dT^2}E_0^2 \qquad (2)$$

ただし，$C_0(T) = T\, dS(T,0)/dT$．

（**ii**） スイッチが全然閉じられたことがなければ，$E=0$．したがって，熱容量は $C_0(T)$ である．ある温度 T_0 で一度スイッチを閉じると，蓄電器の極板には $\sigma = D/(4\pi) = \varepsilon_0 E_0/(4\pi)$ (D = 電気変位，$\varepsilon_0 = \varepsilon(T_0)$) の密度の表面電荷が現れる．ここでスイッチを開くと，この表面電荷が残り，したがって誘電体内の電気変位 **D が一定**に保たれる．この条件での熱容量は



$$C_D = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_D = C_0(T) + \frac{V}{8\pi}T\frac{d^2\varepsilon}{dT^2}E^2 + \frac{V}{8\pi}T\frac{d\varepsilon}{dT}\left(\frac{\partial E^2}{\partial T}\right)_D \qquad (3)$$

ところで $D = \varepsilon E$，

$$\therefore\quad \left(\frac{\partial E^2}{\partial T}\right)_D = -\frac{2E^2}{\varepsilon}\frac{d\varepsilon}{dT}$$

これと $\varepsilon_0 E_0 = \varepsilon E = D$ とを（３）に入れると

$$C_D = C_E - \frac{VT}{4\pi}\frac{D^2}{\varepsilon^3}\left(\frac{d\varepsilon}{dT}\right)^2 \qquad (4)$$

【31】 電位差を等温準静的に 0 から Φ まで増す際に，誘電体の吸収する熱量は $d'Q = T\,dS$ で与えられる．エントロピー S の電場依存性は問題［29］の解の（６）で計算したように，

$$S(T,E) - S(T,0) = V\frac{d\varepsilon(T)}{dT}\frac{E^2}{8\pi} \qquad (1)$$

蓄電器の極板の間隔を a とすると，電位差 Φ のときの電場は $E = \Phi/a$ であるから，電位差

が 0 から Φ に増すとき誘電体が放出する熱量は

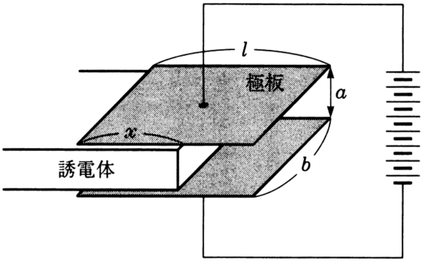
$$-Q = -\int_{\Phi=0}^{\Phi} T\,dS = T\left\{S(0, T) - S\left(\frac{\Phi}{a}, T\right)\right\} = -VT\frac{d\varepsilon(T)}{dT}\frac{\Phi^2}{8\pi a^2} \quad (2)$$

となる．もう少し見やすい形にするには，平行平板蓄電器の容量 $C = \varepsilon A/(4\pi a)$ を使って書き直せばよい．A は極板の面積である．$V = aA$ に注意すると，(2) は

$$-Q = \frac{1}{2}C\Phi^2\frac{d\log\varepsilon^{-1}(T)}{d\log T} \quad (3)$$

と書ける．$C\Phi^2/2$ は蓄電器に貯えられている静電エネルギーである．

【32】 図のように平行板の間隔を a，幅を b，長さを l，誘電体の入り込んでいる深さを x とすれば，電場 E を受けている誘電体の体積 V_1 は $V_1 = abx$，また平行板蓄電器として誘電体に占められていない部分の体積 V_0 は $V_0 = ab(l - x)$ である．電場 $E = \Phi/a$ は一定であるから，問題［29］に与えた自由エネルギー F^* を用いるのがよい．全体の自由エネルギーは



$$F_{\text{total}} = F(T, 0) - \frac{V_1}{8\pi}(\varepsilon - 1)E^2 + \frac{V_0}{8\pi}E^2$$

$$= F(T, 0) - \frac{abx}{8\pi}\varepsilon E^2 + \frac{abl}{8\pi}E^2$$

と書かれる．$F(T, 0)$ は電場を受けない状態での誘電体全体の自由エネルギー，第 2 項は電場を受けて分極した誘電体の自由エネルギーの変化と，この分極と電場との相互作用のエネルギーの和，第 3 項は電場だけのエネルギーである．x を増せば自由エネルギーは減少するから，誘電体は

$$X = -\frac{\partial F_{\text{total}}}{\partial x} = \frac{ab\varepsilon}{8\pi}E^2$$

の力で吸込まれる．

【33】

$$J = -pV = -NkT \quad (1)$$

$$\mu = \phi + kT\log(p/p_0) \quad (2)$$

(2) から

$$p = p_0 e^{(\mu-\phi)/kT} = NkT/V \quad (3)$$

$$\therefore\quad J(T, V, \mu) = -p_0 V e^{(\mu-\phi)/kT} \quad (4)$$

(4) を μ，V で微分し，(3) を用いると，実際

$$\left(\frac{\partial J}{\partial\mu}\right)_{T,V} = -\frac{p_0 V}{kT}e^{(\mu-\phi)/kT} = -N \quad (5)$$

$$\left(\frac{\partial J}{\partial V}\right)_{T,\mu} = -p_0 e^{(\mu-\phi)/kT} = -p \quad (6)$$

が成り立っていることがわかる．また

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = -\,p_0 V e^{(\mu-\phi)/kT}\left\{\frac{\partial \log p_0}{\partial T} + \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\mu-\phi}{kT}\right)\mu\right\}$$

$$= -\,N\left(kT\frac{\partial \log p_0}{\partial T} - \frac{\partial \phi}{\partial T} - \frac{\mu-\phi}{T}\right)$$

となるが，（2）からすぐ確かめられるように，これは

$$\left(\frac{\partial J}{\partial T}\right)_{V,\mu} = N\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_p = -\,S \tag{7}$$

を満たす．

【34】 断熱伸長の場合の温度変化の割合は，C_l を長さ一定の熱容量として

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = -\left(\frac{\partial S}{\partial l}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_l = \frac{T}{C_l}\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l \tag{1}$$

で与えられる．ここに $dF = -\,S\,dT + X\,dl$ から得られる Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial l)_T = -\,(\partial X/\partial T)_l$ を用いた．与えられた式から $T = T_0$ に対して

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_l = A(L - L^{-2}) - \alpha A T_0 L^{-2}$$

$$\therefore\quad \left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = \frac{T_0}{C_l}A\{L - (1+\alpha T_0)L^{-2}\}$$

$L = 1$ から L までの断熱伸長に対する温度変化 $\varDelta T$ は

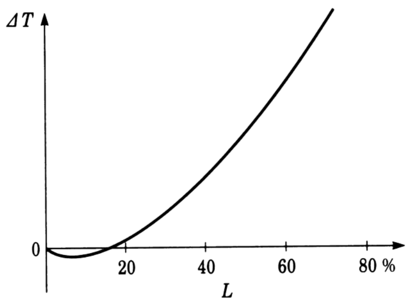
$$\varDelta T = \int_{l_0}^{Ll_0}\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S dl = \frac{T_0 A l_0}{C_l}\int_1^L \{L - (1+\alpha T_0)L^{-2}\}\,dL$$

$$= \frac{A l_0}{2C_l}\,T_0\,\frac{L-1}{L}\{L^2 + L - 2(1+\alpha T_0)\} \tag{2}$$

となる．$T_0 = 300\,\mathrm{K}$ として $\delta = \alpha T_0 = 0.21$．（2）の｛　｝の中が 0 になるのは $L = 1 + \varepsilon$ とおくと $3\varepsilon + \varepsilon^2 = 2\delta$ から決まる．すなわち

$$\varepsilon = \frac{2}{3}\delta - \frac{1}{3}\varepsilon^2 \cong 0.14 - \frac{1}{3}\cdot 0.020 \cong 0.13$$

としてよい．（2）のグラフを L に対して描くと右図のようになる．



（注） 問題に与えられた張力と伸びの関係はゴム弾性の統計力学的理論から導かれ，実際，数％の加硫をしたゴムその他のゴム状物質について，かなりよくあてはまる．考えた熱的効果はゴムの Joule 効果とよばれている．上図のように小さい伸びで $\varDelta T < 0$ になるのは熱膨張のためで，$\varDelta T > 0$，すなわち急に伸ばすと温くなるのがゴムの特長である．ゴムテープでためしてみるとよい．（久保亮五：「ゴム弾性［初版復刻版］」（裳華房），斎藤信彦：「高分子物理学」（物理学選書 2，裳華房）を見よ．）

第4章　相平衡および化学平衡

この章には原理的に新しいものはない．一つの物質の種々の相の平衡，二つ以上の成分をもつ系の異なる相の間の平衡，成分粒子の解離や結合などの一般の化学平衡の問題など，物理的，および物理化学的にもっとも重要な熱力学の応用を取扱う．基礎事項にはそれに必要な二，三の定理と，種々の系，特に溶液あるいは固溶体に関する若干の概念を説明する．

基　礎　事　項

§4.1　相

物質が物理的，化学的に一様である場合，これは一つの相をなすという．物質が異なる集合状態 — 気体，液体，異なる結晶状態 — にあるとき，それは**異なる相**にあるという．

§4.2　純粋物質の異なる相の間の平衡

相1，2（ダッシュで区別する）が相接して平衡にある場合，境界面の性質によってその両側で圧力が等しい場合と等しくない場合がある．

1)　圧力を伝達する平面境界がある場合

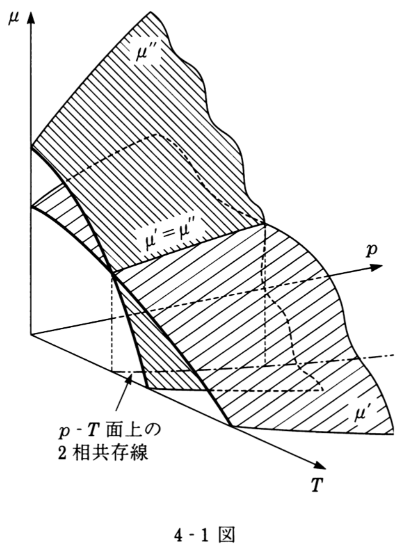
(3.26a) ～ (3.26c) により

$$p' = p'' = p \qquad (4.1)$$

$$T' = T'' = T \qquad (4.2)$$

$$\mu'(p, T) = \mu''(p, T) \quad \text{あるいは} \quad \bar{G}' = \bar{G}'' \qquad (4.3)$$

(4.3) が相平衡の条件である．p，T に対して μ'，μ'' の曲面を描けば，その交線が



4-1 図

2相の共存線，この交線を越えれば**相の転移**が起こる．常に低い化学ポテンシャルの相が**安定な相**として実現される．μ'，μ'' が4-1図のように交わるか，あるいは高次の接触をするかによって**相転移の次数**が区別される．

a)　1次相転移

$$\Delta\mu \equiv \mu' - \mu'' = 0\,, \qquad \partial\Delta\mu/\partial T \neq 0\,, \qquad \partial\Delta\mu/\partial p \neq 0$$

(4.3)から

$$\Delta\frac{\partial\bar{G}}{\partial p}\cdot dp + \Delta\frac{\partial\bar{G}}{\partial T}\cdot dT = 0$$

$$\therefore \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta\bar{S}}{\Delta\bar{V}} = \frac{q}{T\,\Delta\bar{V}} \qquad \text{(Clausius - Clapeyron の式)} \qquad (4.4)$$

ただし $q = T\,\Delta\bar{S} = T(\bar{S}' - \bar{S}'') = 1\,\mathrm{mol}$ 当りの**転移潜熱**，$\Delta\bar{V}$ = 転移の際のモル体積の変化．

b)　2次相転移　$\Delta\mu = 0$，$\partial\Delta\mu/\partial T = 0$，$\partial\Delta\mu/\partial p = 0$，2次微係数が一般にゼロでない．したがって共存線にそって

$$\left.\begin{aligned} \Delta\frac{\partial\bar{V}}{\partial p}\cdot dp + \Delta\frac{\partial\bar{V}}{\partial T}\cdot dT = 0 \qquad \left(\frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial p} = 0\right) \\ \Delta\frac{\partial\bar{V}}{\partial T}\cdot dp - \frac{\Delta C_p}{T}\cdot dT = 0 \qquad \left(\frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial T} = 0\right) \end{aligned}\right\} \qquad (4.5)$$

が成り立つ．これが有限な dp/dT を与えるためには

$$\begin{vmatrix} \Delta\dfrac{\partial\bar{V}}{\partial p} & \Delta\dfrac{\partial\bar{V}}{\partial T} \\ \Delta\dfrac{\partial\bar{V}}{\partial T} & -\Delta\dfrac{C_p}{T} \end{vmatrix} = 0\,, \qquad \text{すなわち} \quad \Delta\frac{\partial\bar{V}}{\partial p}\cdot\Delta C_p + T\left(\Delta\frac{\partial\bar{V}}{\partial T}\right)^2 = 0 \qquad (4.6)$$

が必要である．

c)　高次相転移　μ の $n-1$ 次までの偏微係数が全部連続で，n 次偏微係数に初めて不連続が見られる場合，相1，2の間の転移は n 次であるという．

2)　境界が平面的でなく，**表面張力の影響**がある場合，または物質を透すが**圧力を伝達しない壁**で2相が境されている場合には

$$p' \neq p''$$

しかし (4.2)，(4.3) は成り立つ．すなわち

$$\bar{G}'(p', T) = \bar{G}''(p'', T)$$

ゆえに p' と p'' との関係は次の式で規定される：

$$\bar{V}' dp' = \bar{V}'' dp'' \qquad \text{(Gibbs - Poynting の式)} \tag{4.7}$$

§4.3 表面張力

表面張力の定義　二つの相の境界面の面積を変えるためには仕事が必要になる．これは表面張力に対する仕事と考えられる．これを含めると準静的変化に対するエネルギーの変化の式 (2.14) は

$$dU = T\,dS - p'\,dV' - p''\,dV'' + \gamma\,d\sigma + \mu'\,dN' + \mu''\,dN'' \tag{4.8}$$

p'，p'' は相 1，2 内部の圧力，$\mu'(T, p')$，$\mu''(T, p'')$ は各相の化学ポテンシャル，σ は境界面の面積．**表面張力** γ はこの式で定義される．すなわち

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial \sigma}\right)_{S, V', V'', N', N''} \tag{4.8$'$}$$

表面張力による圧力差　相 1 が半径 r の球である場合，

$$p' - p'' = \frac{2\gamma}{r} \tag{4.9}$$

これは (4.8) で $dS = dN' = dN'' = 0$ とし，$dV'' = -\,dV'$，$dV'/d\sigma = r/2$ という変形を考えれば，平衡条件 $dU = 0$ (3.30 a) からすぐに出る．

質量的作用に対する平衡条件は

$$\mu'(T, p') = \mu''(T, p'') \tag{4.10}$$

たとえば液滴の半径 r と，その蒸気圧 p_r との関係は

$$\mu_l\left(T, p_r + \frac{2\gamma}{r}\right) = \mu_g(T, p_r) \tag{4.10$'$}$$

から得られる（問題［34］参照）．

§4.4 異なる相にある多成分系の平衡

簡単のため，境界において力学的平衡が成り立ち，圧力は等しいとする．成分を 1，2，…，c，相を 1，2，…，r（肩付き添字で区別）とすれば，平衡条件は

$$p' = p'' = \cdots = p^{(r)} = p \tag{4.11 a}$$

$$T' = T'' = \cdots = T^{(r)} = T \tag{4.11 b}$$

$$\left.\begin{array}{c}\mu_1{}' = \mu_1{}'' = \cdots = \mu_1{}^{(r)} \\ \cdots\cdots\cdots \\ \mu_c{}' = \mu_c{}'' = \cdots = \mu_c{}^{(r)}\end{array}\right\} \tag{4.12}$$

あるいは

$$\bar{G}_j{}' = \bar{G}_j{}'' = \cdots = \bar{G}_j{}^{(r)}, \qquad j = 1,\ 2,\ \cdots,\ c \tag{4.12$'$}$$

［**証明**］ §3.6の取扱いを一般化すればよい．各相のエントロピーを $S^{(k)}$，エネルギーを $U^{(k)}$，体積を $V^{(k)}$，各成分の分子数を $N_j{}^{(k)}$ とすれば，

$$\begin{aligned}\delta S &= \delta S' + \delta S'' + \cdots + \delta S^{(r)} \\ &= \sum_{k=1}^{r}\left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}}\,\delta U^{(k)} + \frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}}\,\delta V^{(k)} + \sum_j \frac{\partial S^{(k)}}{\partial N_j{}^{(k)}}\,\delta N_j{}^{(k)}\right) = 0 \qquad \text{(a)}\end{aligned}$$

$$\delta U = \sum_{k=1}^{r} \delta U^{(k)} = 0 \qquad \text{(b)}$$

$$\delta V = \sum_{k=1}^{r} \delta V^{(k)} = 0 \qquad \text{(c)}$$

$$\delta N_j = \sum_{k=1}^{r} \delta N_j{}^{(k)} = 0, \qquad j = 1,\ 2,\ \cdots,\ c \qquad \text{(d)}$$

（b），（c），（d）は U，V，N_j がそれぞれ一定という条件による．Lagrangeの未定係数法によって，（b）に $-1/T$，（c）に p/T，（d）に $-\mu_j/T$ を乗じ，（a）に加えれば

$$\begin{aligned}&\delta S - \frac{1}{T}\,\delta U + \frac{p}{T}\,\delta V - \sum_{j=1}^{c}\frac{\mu_j}{T}\,\delta N_j \\ &= \sum_{k=1}^{r}\left\{\left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial U^{(k)}} - \frac{1}{T}\right)\delta U^{(k)} + \left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial V^{(k)}} + \frac{p}{T}\right)\delta V^{(k)} + \sum_j\left(\frac{\partial S^{(k)}}{\partial N_j{}^{(k)}} - \frac{\mu_j}{T}\right)\delta N_j{}^{(k)}\right\} \\ &= 0\end{aligned}$$

ここで各変分は独立としてよいから，それぞれの係数をゼロとおけば (4.11 a)，(4.11 b)，(4.12) が得られる．

§4.5　Gibbs の相律

［**定理**］ c 種類の成分から成る物質が r 個の相に分かれて，平衡にあって共存する場合，この平衡状態の**自由度** f は

$$f = c - r + 2 \tag{4.13}$$

である．ここに自由度とは，**平衡条件を満たした上でなお自由に変えることのできる内部変数の数**である．

［**証明**］ c 種の成分から成る一つの相の**内部的状態**は成分比によって決まるから，これに関する内部変数の数は $c-1$，したがって r 個の相について全部で $(c-1)r$，これに p，T を加え，$(c-1)r+2$ が内部変数である．化学ポテンシャル $\mu_j^{(k)}$ $(k=1,\cdots,r$，$j=1,\cdots,c)$ は示強性の量で，これらの内部変数で決まる量である．平衡条件 (4.12) は $(r-1)c$ 個の条件式であるから，これらを満たした上で自由に変えられる変数としては

$$f=(c-1)r+2-(r-1)c=c-r+2$$

個が残る．

例 純粋物質の 2 相（1 成分 2 相系）の平衡： $c=1$，$r=2$，$f=1$．純粋物質の 3 相の平衡： $c=1$，$r=3$，$f=0$（三重点）．2 成分系の 2 相の平衡： $c=2$，$r=2$，$f=2$．

§ 4.6 気体の化学ポテンシャル

純粋理想気体 1 mol 当りの化学ポテンシャル (Gibbs自由エネルギー) $\bar{G}(T,p)$ は

$$\bar{G}(T,p)=\bar{G}(T,p_0)+RT\log(p/p_0) \tag{4.14}$$

$$\equiv \bar{\bar{G}}(T)+RT\log p \tag{4.14$'$}$$

ここに

$$\bar{\bar{G}}(T)=U_0-C_p{}^0T\log T-T\int_0^T\frac{dT_1}{T_1{}^2}\int_0^{T_1}C'(T_2)\,dT_2-RTi+RT\log p_0 \tag{4.15 a}$$

＝温度 T，標準圧力* p_0（これを 1 にとれば最後の項は 0 になる）における化学ポテンシャル

$$\bar{U}(T)=U_0+(C_p{}^0-R)T+\int_0^T C'(T_1)\,dT_1 \tag{4.15 b}$$

＝1 mol 当りの内部エネルギー

---

* $\bar{\bar{G}}$ のダブルバーは以下 標準圧力における 1 mol 当りの量を意味するものとする．

$C_p{}^0$ = 分子の並進運動および回転の自由度による定圧モル比熱．単原子分子気体では $C_p{}^0 = 5R/2$，2原子分子気体では $C_p{}^0 = 7R/2$，多原子分子気体では $C_p{}^0 = 4R$．

$C'(T)$ = 分子内振動による比熱，常温では普通小さい

i = 化学定数

(注意)　(4.15 a) は普通の気体ではごく低温を除いてよく成り立つ．しかし水素ガスなど軽い気体では回転による比熱は，100 K 以下の温度では一定でなく，(4.15a) は修正を要する (第7章 例題 [1]，問題 [5] 参照)．

混合理想気体における j 種成分の 1 mol 当りの化学ポテンシャル $\bar{G}_j$ は

$$\bar{G}_j(T, p) = \bar{G}_j{}^0(T, p_0) + RT \log (p_j/p_0) \tag{4.16}$$

$$\equiv \bar{\bar{G}}_j{}^0(T) + RT \log p_j$$

$$= \bar{\bar{G}}_j{}^0(T) + RT \log p + RT \log y_j \tag{4.16$'$}$$

ここに，$\bar{G}_j{}^0(T, p_0)$ = 圧力 p_0 における**純粋*** j 種気体の化学ポテンシャル，$\bar{\bar{G}}_j{}^0(T)$ = 標準圧力 $p_0 = 1$ における純粋 j 種気体の化学ポテンシャル．p = 全圧力．

$$p_j = y_j p = \text{分圧}, \qquad y_j = n_j/\sum n_j = \text{モル分率} \tag{4.17}$$

混合気体全体の Gibbs 自由エネルギーは

$$G(T, p, n_1, \cdots, n_c) = \sum_{j=1}^{c} n_j \bar{G}_j(T, p)$$

$$= \sum_{j=1}^{c} n_j G_j{}^0(T, p) - T \varDelta S \tag{4.18}$$

ただし

$$\varDelta S = -R \sum n_j \log y_j = -Rn \sum y_j \log y_j = \text{混合エントロピー} \tag{4.19}$$

(第2章 例題 [5]，第3章 問題 [13] 参照．)

実在気体：　理想気体からのはずれを表すために (4.14)，(4.16) を次のように改める．

純粋気体：　$\bar{G}(T, p) = \bar{\bar{G}}(T) + RT \log (p\nu)$ (4.20)

混合気体：　$\bar{G}_j(T, p) = \bar{\bar{G}}_j{}^0(T) + RT \log (p_j \nu_j)$

$$= \bar{\bar{G}}_j{}^0(T) + RT \log p + RT \log (y_j \nu_j) \tag{4.21}$$

$\bar{\bar{G}}$，$\bar{\bar{G}}_j{}^0$ = 温度 T，標準圧力 p_0 にある純粋気体の化学ポテンシャル．

* 肩付きの 0 は以下 純粋物質に関する量を表す．

$$\nu,\ \nu_j = \textbf{逃散能係数},\qquad \lim_{p\to 0}\nu = 1,\qquad \lim_{p\to 0}\nu_j = 1 \tag{4.22}$$

(注意) 実在気体では理想気体からのはずれのため，$\overline{\overline{G}}$，$\overline{\overline{G}}_j{}^0$ は (4.15) では正確に表されない．また (4.21) の $p_j = py_j$ は形式的に定義された分圧で，理想気体の場合のようなはっきりした物理的意味はもたない．$p\to 0$ では実在気体は理想気体に近づくから，(4.22) のように逃散能係数は 1 に近づく．

§4.7　液体および固体における化学ポテンシャル，飽和蒸気圧

純粋液体（固体）の化学ポテンシャル（1 mol 当り）$\overline{G}_{\rm liq}(T, p)$ $(\overline{G}_{\rm sol}(T, p))$ は，(4.3) により，その飽和蒸気（圧力 p）の化学ポテンシャルに等しい：

$$\overline{G}_{\rm liq}(T, p) = \overline{G}_{\rm gas}(T, p) = \overline{\overline{G}}_{\rm gas}(T) + RT\log p \tag{4.23}$$

$\overline{G}_{\rm gas}$ = 飽和蒸気の化学ポテンシャル（ここには理想気体の式 (4.14) を用いた．普通液体固体の飽和蒸気圧は低く，飽和蒸気は希薄であるからさしつかえない）．

溶液（固溶体）における j 種成分の化学ポテンシャル（1 mol 当り）$\overline{G}_{j,\rm liq}(T, p)$ は，

$$\overline{G}_{j,\rm liq}(T, p) = \overline{G}_{j,\rm gas}(T, p) = \overline{\overline{G}}_j{}^0{}_{,\rm gas}(T) + RT\log p_j \tag{4.24}$$

$\overline{G}_{j,\rm gas}$ = 気相（混合理想気体とした）での j 種成分の化学ポテンシャル，$\overline{\overline{G}}_j{}^0{}_{,\rm gas}$ = 標準圧力 p_0，温度 T における純粋 j 種気体の化学ポテンシャル，p_j = 溶液（固溶体）における j 種成分の飽和蒸気圧．((4.16) を見よ．)

(4.24) は j 種純粋液体と比較して次のように書きかえられる：

$$\overline{G}_{j,\rm liq}(T, p) = \overline{G}_j{}^0{}_{,\rm liq}(T, p_j{}^0) + RT\log(p_j/p_j{}^0) \tag{4.25}$$

ここに，

$$\overline{G}_j{}^0{}_{,\rm liq} = j\ \text{種純粋液体の化学ポテンシャル}$$
$$= \overline{\overline{G}}_j{}^0{}_{,\rm gas} + RT\log(p_j{}^0/p_0) \tag{4.26}$$

ただし，$p_j{}^0 = j$ 種純粋液体の温度 T における飽和蒸気圧．(4.26)，(4.24) とから $\overline{\overline{G}}_j{}^0{}_{,\rm gas}$ を消去すれば (4.25) が得られる．

普通の圧力の範囲（1 atm の程度）では液体（固体）の化学ポテンシャルの圧力による変化は小さいから，$\overline{G}_j{}^0{}_{,\rm liq}(T, p_j{}^0)$ の $p_j{}^0$ を p でおきかえれば (4.25) の代りに

$$\overline{G}_{j,\rm liq}(T, p) = \overline{G}_j{}^0{}_{,\rm liq}(T, p) + RT\log(p_j/p_j{}^0) \tag{4.27}$$

これは溶液における化学ポテンシャルを純粋液体の化学ポテンシャルとそれぞれの飽

和蒸気圧で表す式である．もし省略した圧力変化を考慮すれば

$$\bar{G}_{j,\mathrm{liq}}(T,p)=\bar{G}_{j}{}^{0}{}_{,\mathrm{liq}}(T,p)+RT\log\frac{p_j}{p_j{}^0}+\int_p^{p_j{}^0}\bar{V}_j{}^0\,dp \qquad (4.27)'$$

この最後の補正項は普通は小さい．

§4.8 理想希薄溶液

2成分溶液 溶媒1，溶質2，モル濃度 $x_1:x_2\,(x_1+x_2=1)$．多くの溶液は十分希薄な範囲で

$$\text{溶媒の飽和蒸気圧：}p_1=x_1p_1{}^0 \qquad (T\ \text{一定},\ x_1\to 1,\ x_2\to 0) \qquad (4.28)$$

($p_1{}^0$ = 純粋溶媒の飽和蒸気圧) なる**経験的な極限法則**を満たす．これを **Raoult の法則**という．これに対応して，

$$\text{溶質の飽和蒸気圧：}p_2=k_2x_2 \qquad (T\ \text{一定},\ x_2\sim 0) \qquad (4.29)$$

が成り立つ (**Henry の法則**)．それぞれの化学ポテンシャルは，

$$\bar{G}_1(T,p)=\bar{G}_1{}^0(T,p)+RT\log x_1 \qquad (x_1\sim 1) \qquad (4.30\,\mathrm{a})$$

$$\bar{G}_2(T,p)=\bar{G}_2{}^0(T,p)+RT\log\frac{k_2x_2}{p_2{}^0} \qquad (x_2\sim 0)$$

$$=\phi_2{}^0(T)+RT\log x_2 \qquad (4.30\,\mathrm{b})$$

となる．(4.29)，(4.30 b) はGibbs - Duhemの関係から導かれる (問題 [13] 参照)．

多成分溶液 溶媒1，溶質2，3，…．モル濃度 $x_1:x_2:x_3:\cdots$．$x_1\sim 1$，$x_2\to 0$，$x_3\to 0$，… の極限で (4.28) と同じく

$$p_1=x_1p_1{}^0 \qquad \text{あるいは} \qquad \frac{p_1{}^0-p_1}{p_1{}^0}=x_2+x_3+\cdots \qquad (4.31)$$

が成り立つ (**理想希薄溶液**の Raoult の法則)．この場合，Gibbs - Duhem の関係だけからは $\bar{G}_2$，$\bar{G}_3$，…，p_2，p_3，… を定めることはできない．しかし，希薄溶液では溶質相互の影響はないと仮定すれば，2成分溶液の場合と同様に

$$p_j=k_jx_j \qquad (j=2,3,\cdots,x_j\sim 0) \qquad (4.32)$$

$$\bar{G}_j=\bar{G}_j{}^0+RT\log\frac{k_jx_j}{p_j{}^0}=\phi_j{}^0+RT\log x_j \qquad (4.33)$$

が導かれる．

§4.9 理想溶液（理想的固溶体）と正則溶液

温度，圧力，濃度比のすべてにわたって，

$$\left.\begin{aligned}\bar{G}_1 &= \bar{G}_1^0(T, p) + RT\log x_1\\ \bar{G}_2 &= \bar{G}_2^0(T, p) + RT\log x_2\end{aligned}\right\} \tag{4.34}$$

が成り立つ場合，この系を**理想溶液**（理想的固溶体）という．これは一つの理想化，またはモデルであるが，現実にこれに近いものも存在する．

純粋物質から理想溶液をつくるときの Gibbs 自由エネルギーの変化は

$$\begin{aligned}\Delta\bar{G} &= x_1\bar{G}_1 + x_2\bar{G}_2 - x_1\bar{G}_1^0 - x_2\bar{G}_2^0\\ &= RT\,(x_1\log x_1 + x_2\log x_2)\end{aligned}$$

$$\therefore\quad \Delta\bar{H} = 0, \qquad \Delta\bar{S} = -R\,(x_1\log x_1 + x_2\log x_2)$$

$$= \text{混合のエントロピー} = \Delta\bar{S}_{\text{ideal}} \tag{4.35}$$

飽和蒸気圧：
$$p_1 = x_1p_1^0, \qquad p_2 = x_2p_2^0 \tag{4.36}$$

正則溶液　Hildebrand は

$$\Delta\bar{H} \neq 0, \qquad \Delta\bar{S} = \Delta\bar{S}_{\text{ideal}} \tag{4.37}$$

であるような溶液を考え，正則溶液とよんだ．これに近いものも現実に存在する．$\Delta\bar{H}$ を x_2 の関数として $\Delta\bar{H}(x_2)$ とすると，

$$\left.\begin{aligned}\bar{G}_1 &= \bar{G}_1^0 + \Delta\bar{H} - x_2\frac{\partial\Delta\bar{H}}{\partial x_2} + RT\log x_1 = \phi_1^0(T, p, x_2) + RT\log x_1\\ \bar{G}_2 &= \bar{G}_1^0 + \Delta\bar{H} + x_1\frac{\partial\Delta\bar{H}}{\partial x_2} + RT\log x_2 = \phi_2^0(T, p, x_2) + RT\log x_2\end{aligned}\right\} \tag{4.38}$$

§4.10 溶液の濃度の表し方

溶液の濃度の表し方にはいろいろある．普通に用いられるものとして

1) モル分率 (mol fraction)　溶質モル数/(溶媒モル数＋溶質モル数)，$x_2 = n_2/(n_1 + n_2)$．

2) 重量モル濃度 (モーラル，molality)　溶媒 1 kg 中の溶質のモル数 m_2．

3) 容積モル濃度 (molarity，molar concentration)　溶液 1 l 中の溶質のモル数 C_2．

これらの間の関係は，($\bar{M}_1$ = 溶媒の分子量，$\bar{M}_2$ = 溶質の分子量，ρ = 溶液の密度，ρ_1 = 溶媒の密度)

$$m_2 = \frac{1000}{\bar{M}_1}\frac{x_2}{x_1}, \qquad x_2 = \frac{m_2}{m_2 + (1000/\bar{M}_1)} \tag{4.39}$$

$$C_2 = \frac{m_2\rho}{1000 + \bar{M}_2 m_2} \times 1000, \qquad m_2 = \frac{C_2}{\rho - (C_2\bar{M}_2/1000)} \tag{4.40}$$

$x_2 \sim 0$ では

$$m_2 \sim \frac{1000}{\bar{M}_1} x_2, \qquad C_2 \sim \rho_1 m_2 \tag{4.41}$$

§4.11† 活動度および活動度係数

もともとの定義　一般の溶液における j 成分の化学ポテンシャルを (4.34) の形に合わせて

$$\bar{G}_j(T, p) = \bar{G}_j^0(T, p) + RT \log a_j(T, p) \tag{4.42}$$

$$\cong \bar{\bar{G}}_j^0(T) + RT \log a_j(T) \tag{4.42$'$}$$

と書く．a_j = 溶液中の j 成分の**活動度**，$\bar{G}_j^0$，$\bar{\bar{G}}_j^0$ の定義は前出 (§4.7)．普通 $\bar{G}_j^0$，a_j の圧力変化は無視される：(4.42)′．

$$a_j = \gamma_j x_j, \qquad \gamma_j = a_j/x_j \tag{4.43}$$

とおき**活動度係数** γ_j を定義する．溶液の飽和蒸気の圧力 p，j 成分の濃度 y_j，逃散能係数 ν_j，j 種純粋液体の飽和蒸気圧 p_j^0，逃散能係数 ν_j^0 で表すと，

$$a_j = \frac{y_j p}{p_j^0}\frac{\nu_j}{\nu_j^0} \xrightarrow[\text{(飽和蒸気→理想気体)}]{} \frac{y_j p}{p_j^0} \tag{4.44 a}$$

$$\gamma_j = \frac{y_j p}{x_j p_j^0}\frac{\nu_j}{\nu_j^0} \longrightarrow \frac{y_j p}{x_j p_j^0} \tag{4.44 b}$$

理想希薄溶液では ($x_1 \sim 1$，$x_2 \sim 0$) (4.33) により

$$a_1 \sim x_1, \qquad \gamma_1 \sim 1, \qquad a_2 \sim k_2 x_2/p_2^0, \qquad \gamma_2 \sim k_2/p_2^0 \tag{4.45}$$

一般の希薄溶液中の溶質の活動度の種々の定義　理想希薄溶液中の溶質の化学ポテンシャル (4.30 b) は濃度の表し方によって種々の形に書かれる：

$$\bar{G}_2 = \phi_2^0 + RT \log x_2 \tag{4.46 a}$$

$$= \phi_2' + RT \log m_2 \tag{4.46 b}$$

$$= \phi_2'' + RT \log C_2 \tag{4.46 c}$$

ここに

$$\phi_2' = \phi_2^0 - RT\log(1000/\bar{M}_1), \qquad \phi_2'' = \phi_2' - RT\log\rho_1$$

一般の希薄溶液中の溶質の化学ポテンシャルを (4.46 a) ～ (4.46 c) の形に合わせるために，活動度 a_2^0，a_2'，a_2''，活動度係数 γ_2^0，γ_2'，γ_2'' を次のように導入する．

$$\bar{G}_2 = \phi_2^0 + RT\log a_2^0 \equiv \phi_2^0 + RT\log(\gamma_2^0 x_2) \qquad (a_2^0 = \gamma_2^0 x_2) \qquad (4.47\,\mathrm{a})$$

$$= \phi_2' + RT\log a_2' \equiv \phi_2' + RT\log(\gamma_2' m_2) \qquad (a_2' = r_2' m_2) \qquad (4.47\,\mathrm{b})$$

$$= \phi_2'' + RT\log a_2'' \equiv \phi_2'' + RT\log(\gamma_2'' C_2) \qquad (a_2'' = \gamma_2'' C_2) \qquad (4.47\,\mathrm{c})$$

理想希薄溶液の極限で，γ_2^0，γ_2'，γ_2'' はいずれも 1 となる．

§ 4.12† 強電解質溶液

溶液中で溶質が正負のイオンに完全に解離する場合，これを強電解質溶液という．溶質を $A_{\nu+}B_{\nu-}$ とし，溶液中でこれが

$$A_{\nu+}B_{\nu-} \longrightarrow \nu_+ A^{z+} + \nu_- B^{z-} \qquad (z_+ > 0,\ z_- < 0) \qquad (4.48)$$

のように z_+ 価の正イオン A^{z+} と $|z_-|$ 価の負イオン B^{z-} に解離するとする．電気的中性の条件により，

$$\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0 \qquad (4.49)$$

x_2 = 溶質濃度，x_+ = 正イオン濃度，x_- = 負イオン濃度（いずれもモル分率）とすれば，

$$x_+ = \nu_+ x_2, \qquad x_- = \nu_- x_2 \qquad (4.50)$$

γ_+ = 正イオンの活動度係数，γ_- = 負イオンの活動度係数，$\bar{\gamma}$ = 平均イオン活動度係数とすれば，$\bar{\gamma}$ の定義は

$$\bar{\gamma}^{\nu} = \gamma_+^{\nu_+}\gamma_-^{\nu_-}, \qquad \nu_+ + \nu_- = \nu \qquad (4.51)$$

溶液中の溶質 1 mol 当りの化学ポテンシャル $\bar{G}_2 \equiv \bar{G}_{A_{\nu+}B_{\nu-}}$ は，

$$\bar{G}_2 \equiv \bar{G}_{A_{\nu+}B_{\nu-}} = \phi^0_{A_{\nu+}B_{\nu-}}(T, p) + \nu_+ RT\log(\gamma_+ x_+) + \nu_- RT\log(\gamma_- x_-)$$

$$= \phi^0_{A_{\nu+}B_{\nu-}} + \nu RT\log x_2 + RT\log(\nu_+^{\nu_+}\nu_-^{\nu_-}) + \nu RT\log\bar{\gamma} \qquad (4.52)$$

と書かれる．

Debye－Hückel の理論式

$$\log \bar{\gamma} = -\frac{z_+|z_-|e^2}{2DkT}\frac{\kappa}{1+\kappa a} \qquad (4.53\,\mathrm{a})$$

ただし

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e^2 N_0(\nu_+ z_+{}^2 + \nu_- z_-{}^2)C_2}{1000DkT} \qquad (4.53\,\mathrm{b})$$

ここに D = 溶媒の誘電率，N_0 = Avogadro 数 = $6.024 \times 10^{23}\,\mathrm{mol}^{-1}$，$e$ = 電気素量（$-e$ = 電子電荷），a = 平均イオン直径，C_2 = 溶質の容積モル濃度．

イオン強度

$$I = \frac{1}{2}\sum z_i{}^2 C_i = \frac{1}{2}(\nu_+ z_+{}^2 + \nu_- z_-{}^2)C_2 \qquad (4.54)$$

を定義すれば，(4.53 a) は

$$\log \bar{\gamma} = -z_+|z_-|A\sqrt{I}/(1+Ba\sqrt{I}) \qquad (4.55\,\mathrm{a})$$

ただし

$$A = \frac{e^3 N_0{}^2}{(DRT)^{3/2}}\left(\frac{2\pi}{1000}\right)^{1/2}, \qquad B = \left(\frac{8\pi e^2 N_0{}^2}{1000DRT}\right)^{1/2} \qquad (4.55\,\mathrm{b})$$

希薄溶液では $1 \gg \kappa a$，したがって

$$\log \bar{\gamma} = -z_+|z_-|A\sqrt{I} \qquad (4.56)$$

としてよい．

イオンについての加算性　$\phi^0{}_{\mathrm{A}_{\nu+}\mathrm{B}_{\nu-}}$ の値は標準状態のとり方によるが，もし A，B の純粋物質の決まった状態を標準にとれば，

$$\phi^0{}_{\mathrm{A}_{\nu+}\mathrm{B}_{\nu-}} = \nu_+\phi_{\mathrm{A}^{z+}} + \nu_-\phi_{\mathrm{B}^{z-}} \qquad (4.57)$$

とおくことができる．$\phi_{\mathrm{A}^{z+}}$，$\phi_{\mathrm{B}^{z-}}$ はそれぞれ純粋物質 A，B から溶液中のイオン A^{z+}，B^{z-} の 1 mol をつくるに要する仕事(standard free energy of formation of ion in the solution)に当り，それぞれのイオンについて実験的に定められる．この加算性は Arrhenius の電離説の根拠である．しかし，これらは常に正負イオンの組として現れるから，共通な加算定数を任意にとってよい．普通 便宜のため

$$\phi_{\mathrm{H}^+}(\mathrm{aq}) = 0 \qquad (4.58)$$

と約束して他のイオンについての値を定める．

§4.13 化学平衡

$$aA + bB + \cdots \rightleftarrows lL + mM + \cdots \tag{4.59}$$

あるいは

$$\nu_A A + \nu_B B + \cdots + \nu_L L + \nu_M M + \cdots = 0 \tag{4.59$'$}$$

$$(\nu_A = -a,\ \nu_B = -b,\ \cdots,\ \nu_L = l,\ \nu_M = m,\ \cdots)$$

で表される化学反応の進行，あるいは平衡を問題にする．普通 p, T が一定に保たれている場合が多いから，以下この条件で考える．

反応の自由エネルギー，エンタルピー，エントロピー　全体系の Gibbs 自由エヘルギーを $G(n_A, n_B, \cdots, p, T)$ とし，各成分のモル数変化

$$\delta n_A = \nu_A\,\delta\lambda,\ \delta n_B = \nu_B\,\delta\lambda,\ \cdots,\ \delta n_L = \nu_L\,\delta\lambda,\ \cdots \tag{4.60}$$

に相当する G の変化を δG とすれば

$$\delta G = \sum_A \frac{\partial G}{\partial n_A}\delta n_A = \delta\lambda \sum_A \nu_A \bar{G}_A$$

$$\therefore\quad \frac{\delta G}{\delta\lambda} = \Delta\bar{G},\qquad \Delta\bar{G} = \sum_A \nu_A\bar{G}_A = -a\bar{G}_A - b\bar{G}_B - \cdots + l\bar{G}_L + m\bar{G}_M + \cdots \tag{4.61}$$

ここに $\Delta\bar{G}$ は**反応の自由エネルギー**，λは**反応の進み**である．

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\,\Delta\bar{S} \tag{4.62 a}$$

$$\Delta\bar{H} = -T^2\frac{\partial}{\partial T}\frac{\Delta\bar{G}}{T},\qquad \Delta\bar{S} = -\frac{\partial}{\partial T}\Delta\bar{G} \tag{4.62 b}$$

$\Delta\bar{H}$ = 反応のエンタルピー，$\Delta\bar{S}$ = 反応のエントロピー．

$\Delta\bar{G} < 0$ ならば（抑制がない限り）反応は (4.59) の左から右へ**自発的に**進む．

平衡条件　$\delta G = 0$，すなわち

$$\Delta\bar{G} = \sum \nu_A\bar{G}_A = 0 \tag{4.63}$$

反応の標準自由エネルギー　$\bar{\bar{G}}_A{}^0$, $\bar{\bar{G}}_B{}^0$, $\cdots$ をそれぞれ純粋物質 A, B, $\cdots$ が温度 T，標準圧力（普通 1 atm）にあるときの化学ポテンシャルとすれば，

反応の標準自由エネルギー　$\Delta\bar{\bar{G}} = \sum \nu_A\bar{\bar{G}}_A{}^0$ (4.64 a)

反応の標準エンタルピー　$\Delta\bar{\bar{H}} = \sum \nu_A\bar{\bar{H}}_A{}^0 = -T^2\,\partial(\Delta\bar{\bar{G}}/T)/\partial T$ (4.64 b)

反応の標準エントロピー　$\Delta\bar{\bar{S}} = \sum \nu_A\bar{\bar{S}}_A{}^0 = -\partial\Delta\bar{\bar{G}}/\partial T$ (4.64 c)

などと定義される．

質量作用の法則　(4.59) の反応が気体反応であれば

$$\Delta\overline{G} \doteq \sum \nu_A \{\overline{\overline{G}}_A + RT \log(p_A f_A)\} \qquad (f_A = \text{逃散能係数})^{*}$$

ゆえに平衡条件から

$$K \equiv \prod (p_A f_A)^{\nu_A} \equiv \frac{p_L{}^l\, p_M{}^m \cdots}{p_A{}^a\, p_B{}^b \cdots} \frac{f_L{}^l\, f_M{}^m \cdots}{f_A{}^a\, f_B{}^b \cdots} = \exp\left(-\frac{\Delta\overline{\overline{G}}}{RT}\right) \qquad (4.65)$$

が成り立つ．K を**平衡定数**という．気体を理想気体としてよければ $f_A = \cdots = 1$．

同様に溶液中の反応について

$$K \equiv \prod a_A{}^{\nu_A} \equiv \frac{a_L{}^l\, a_M{}^m \cdots}{a_A{}^a\, a_B{}^b \cdots} = \exp\left(-\frac{\Delta\overline{\overline{G}}}{RT}\right) \qquad (4.66)$$

例　$\frac{1}{2} N_2(g) + \frac{3}{2} H_2(g) = NH_3(g)$．すべて理想気体とすれば，

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{N_2}{}^{1/2}\, p_{H_2}{}^{3/2}} = \exp\left[-\frac{1}{RT}\left(\overline{\overline{G}}_{NH_3} - \frac{1}{2}\overline{\overline{G}}_{N_2} - \frac{3}{2}\overline{\overline{G}}_{H_2}\right)\right]$$

§ 4.14　電池の熱力学

電池　いくつかの電解質（普通は溶液，場合によっては固体）を挟んで二つの金属電極をおくとその間に電位差が生ずる．

例　1.　Cu|CuSO₄(aq)|ZnSO₄(aq)|Zn (Daniell 電池)　(4.67 a)

2.　Ag(c), AgCl₂(c)|M⁺Cl⁻(aq)|Hg₂Cl₂(c), Hg(l)　(4.67 b)

電池の外部回路を閉じると，電子 (e) は導線中をアノードからカソードに流れ，一般にカソードで**還元**，アノードで**酸化**が起こる．1 の例では

$$Cu^{++} + 2e \longrightarrow Cu\ (\text{還元}) \qquad Zn \longrightarrow Zn^{++} + 2e\ (\text{酸化}) \qquad (4.68)$$

このような**電極反応**の結果，外部回路を通じての電気量 q の移動に相当してある**正味の電池内反応**が起こる．Daniell 電池では (4.68) から

$$Zn + Cu^{++} \longrightarrow Cu + Zn^{++} \qquad \text{あるいは} \qquad Zn + CuSO_4 \longrightarrow Cu + ZnSO_4 \qquad (4.69)$$

この反応での自由エネルギーの減少分 $-\delta G\,(>0)$ が $\dot{q}$ の移動の際に外界に対して行われる仕事 $-W$（または Joule 熱）となる．(2.25) により一般に

---

* f_A は次元のない量である（(4.21) では ν_A と書いた）．この式の p_A は標準圧力 p_0 を単位として測った圧力の数値である．これをもっとはっきり書けば

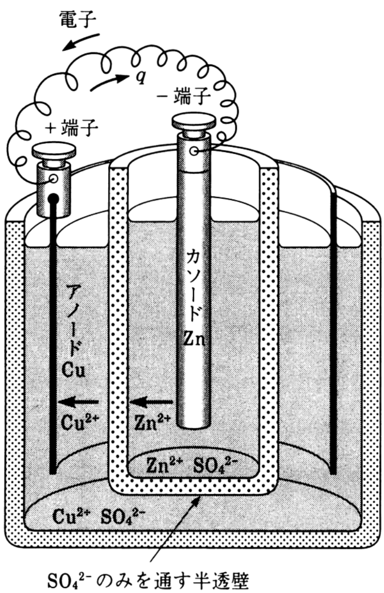
$$\Delta\overline{G} = \sum \nu_A (\overline{\overline{G}}_A{}^0 + RT \log(p_A f_A/p_0))$$

$$- W \leqq - \delta G \tag{4.70}$$

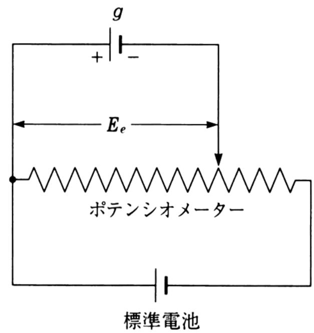
可逆電池　ポテンシオメーターによって電池 g の端子の間に電位差 E_e を与えると，

$$E_e = E \quad (= g \text{の起電力})$$

であるとき，g を通る電流はゼロで電池内反応はどちらにも進まずつり合いにあるが，わずかに $E_e < E$ とすれば反応は正方向に，$E_e > E$ とすれば逆方向に進む．もし g の中に起こる物理的化学的現象が



4-2 図　Daniell 電池



4-3 図

すべて可逆であれば，このように $E_e \cong E$ とすることによって，電池についての**準静的過程**を行わせることができる．これが可能であるような電池を可逆電池という．電解質溶液間の接触をもつ電池は一般に可逆的でないが，場合によって近似的に可逆と見なされる（例 Daniell 電池）．

可逆電池の起電力　電池内反応を (4.59) の形に書く．反応の進み $\delta\lambda$ に対して移動する電気量を δq とすれば，

$$\delta q = z\mathfrak{F}\,\delta\lambda$$

((4.69) の例では $z = 2$)，$\mathfrak{F}$ は Faraday 定数：

$$\mathfrak{F} = 96485.3\,\mathrm{C/mol}$$

仕事 $- W = E\ \delta q$．(4.70) に対して等号が成り立つから（可逆）

$$E = -\Delta\bar{G}/(z\mathfrak{F}) \tag{4.71}$$

ここに $\Delta\bar{G}$ は**反応の自由エネルギー**である．

電気化学ポテンシャル　考える系で，ある粒子 j が電荷 $z_j e$ をもつ場合，この系が外界（接地されているとする）に対して電位 Φ にあるとすれば，(1.7b) は

$$d'Z = \sum_j (\mu_j + z_j e\Phi)\, dN_j = \sum \eta_j\ dN_j \tag{4.72}$$

と改めなければならない．$\eta_j = \mu_j + z_j e\Phi$ をその系における成分 j の電気化学ポテンシャルという（1 mol についてはｅの代りに $\mathfrak{F}$ とおく）．

それぞれ電位 Φ'，Φ'' にある相 1，2 に関し，j 種成分の質量的作用についての平衡条件は (4.3) の代りに

$$\eta_j' = \eta_j'' \tag{4.73}$$

電池内の平衡　電池の起電力の式 (4.71) は，実際に電池の中で相接する各相の間の平衡を考えて導くこともできる（例題［10］参照）．

§4.15　熱力学第 3 法則の応用

反応の自由エネルギー，または標準自由エネルギー

$$\Delta\bar{G} = \Delta\bar{H} - T\ \Delta\bar{S}$$

は，熱力学第 3 法則によれば，熱的データだけから求められる．まず $\Delta\bar{H}$ は**反応熱**として測定される．$\Delta\bar{S}$ を求めるには，反応に関与するおのおのの物質について，0 K での（有限な密度の）状態からその温度に至るまでの比熱，融解熱，蒸発熱のデータから，たとえば

$$S_{\mathrm{gas}}(T, p) = \int_0^{T_f} C_{p,\mathrm{solid}} \frac{dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^{T_b} C_{p,\mathrm{liq}} \frac{dT}{T} + \frac{L_v}{T_b} + \int_{T_b}^{T} C_{p,\mathrm{gas}} \frac{dT}{T} \tag{4.74}$$

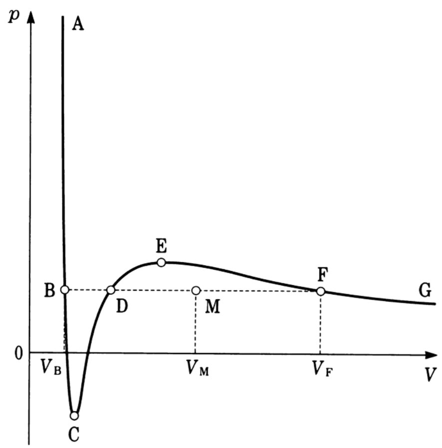
（T_f = 圧力 p での融点，L_f = 融解熱，T_b = 圧力 p での沸騰点，L_v = 気化熱，$C_{p,\mathrm{solid}}$，$C_{p,\mathrm{liq}}$，$C_{p,\mathrm{gas}}$ はそれぞれの状態での定圧比熱）として求められる．このようにして得られる $\Delta\bar{S}$ または $\Delta\bar{S}^0$ は，平衡定数の温度変化，あるいは電池の起電力の温度変化から求められるものとよく一致する．Nernst は，そのような多数の実験事実から第 3 法則を帰納したのである．これにより，化学平衡の定数，電池の起電力などを熱的データから算出することが可能になる．

化学定数　(4.15 a) に現れた定数 i は理想気体のエントロピーの絶対値を与えるものであるが，その物質の固体または液体の蒸気圧の絶対値を定めるものであるから，時に蒸気圧定数ともよばれる．これは気体分子の構造に基づいて統計力学によって与えられるもので，熱力学の範囲では単に物質定数として実験的に与えられるべきものである．これは，また気体反応の平衡定数を定めるから，化学定数ともよばれる．

例　　題

【1】 van der Waals の状態方程式によって，(V, p) 面に等温線を描くと，臨界温度以下では谷と山とができる．その谷と山の間の部分では圧力とともに体積が増すので，(3.35 b) により系は不安定であって，実際には液相と気相に分離すると考えられる．一般に，このような形の等温線が与えられた場合，2 相共存の圧力はどのようにして決まるか．また共存する 2 相の割合はどのように求まるか．幾何学的に表現せよ．

【解】 気体 1 mol についての p - V 等温曲線を 4 - 4 図 ABCDEFG とする．曲線 AB 上の状態は液相，曲線 GF 上の状態は気相である．平衡にある 2 相は，(4.1) により圧力が等しくなければならないが，この曲線と任意の水平線との交点 (B, D, F) がこれを満足する．さらに (4.3) により，2 相の化学ポテンシャル (1 mol 当りの Gibbs 自由エネルギー) も等しくなければならない．これをしらべるため，等温線に沿ってこの自由エネルギーの変化を考えよう．このとき $d\bar{G} = \bar{V}\,dp$ であるから，



4 - 4 図

$$\bar{G}(\mathrm{D}) - \bar{G}(\mathrm{F}) = \int_{\mathrm{FED}} \bar{V}\,dp$$
$$= \text{面積}\,(\mathrm{FEDF})$$
$$\bar{G}(\mathrm{D}) - \bar{G}(\mathrm{B}) = \text{面積}\,(\mathrm{DCBD})$$

したがって，中間の交点 D は，B および F より自由エネルギーが大きく，これは不安定相である．この 2 つの式から，

$$\bar{G}(\mathrm{B}) - \bar{G}(\mathrm{F}) = \text{面積}\,(\mathrm{FEDF}) - \text{面積}\,(\mathrm{DCBD})$$

であるから，この二つの面積が等しくなるよう水平線を引いたものとすれば，$\bar{G}(\mathrm{B}) = \bar{G}(\mathrm{F})$ となって2相平衡の条件を満足する．これより上（圧力大）または下に水平線を引いた場合には，$\bar{G}(\mathrm{B}) < \bar{G}(\mathrm{F})$ または $\bar{G}(\mathrm{B}) > \bar{G}(\mathrm{F})$ となって，それぞれ液相または気相が安定相となる．すなわち水平線 BDF が等面積を切り取るとき，曲線 AB（液相）および曲線 GF（気相）が安定な等温線である．2相共存はこの $p_\mathrm{F}\,(= p_\mathrm{B})$ で起こる（飽和蒸気圧）．全体を一部液相 B，他を気相 F にした混合状態を考えると，その体積，圧力が BF 上の点で表されることは明らかであろう．しかもその自由エネルギーは B(F) のそれに等しい．こうして等温の圧縮準静的過程は GFDBA をたどる．その途中の M 点における2相の割合を求めてみよう．全体で n mol の物質のうち液相にあるものを nx mol とすれば，全体積で nV_M は nxV_B と $n(1-x)V_\mathrm{F}$ の和に等しいから，

$$xV_\mathrm{B} + (1-x)V_\mathrm{F} = V_\mathrm{M}$$

これから

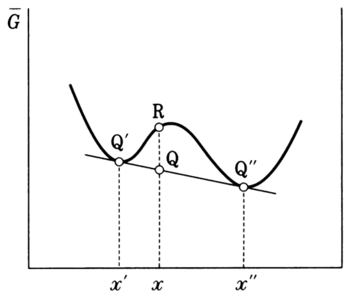
$$\frac{x}{1-x} = \frac{V_\mathrm{F} - V_\mathrm{M}}{V_\mathrm{M} - V_\mathrm{B}}$$

を得る．すなわち，$\overline{\mathrm{MF}} : \overline{\mathrm{MB}}$ が液相と気相の質量比を与える．

（注）上に述べた等面積によって安定な平衡曲線が決まることを **Maxwell の規則**とよぶ．

上の解答では不等式 (3.35 b) を満足していない CDE 間に対しても，準静的過程として関係 $d\bar{G} = \bar{V}\,dp$ を適用した．こうして，熱力学的には存在しないはずの状態に熱力学法則を適用した点で，この証明は不完全である．特に van der Waals 方程式に限るならば，この規則をもっと正統的に証明できる（問題［47］参照）．

【2】 2成分系の 1 mol 当りの Gibbs 自由エネルギーは，$\bar{G}(x) = x_1\bar{G}_1 + x_2\bar{G}_2$ で与えられる．ここに x_1，x_2 は成分1，2のモル分率，$\bar{G}_1$，$\bar{G}_2$ はそれぞれの 1 mol 当りの化学ポテンシャルである．$\bar{G}(x)$（$x = x_1$ または x_2）を x_1 に対して描いたグラフが 4-5 図のように共通接線 Q′Q″ をもつ場合には，Q′Q″ の間の状態は Q′，Q″ に相当する二つの相に分離することを示せ．



4-5 図

【解】 $x = x_1$ とおく．Gibbs-Duhem の関係によって $x_1\partial\bar{G}_1/\partial x_1 + x_2\partial\bar{G}_2/\partial x_1 = 0$ であるから，

$$\begin{aligned}\partial\bar{G}/\partial x_1 &= \bar{G}_1 + (dx_2/dx_1)\bar{G}_2 + x_1\partial\bar{G}_1/\partial x_1 \\ &\qquad + x_2\partial\bar{G}_2/\partial x_1 \\ &= \bar{G}_1 - \bar{G}_2 \qquad (1)\end{aligned}$$

x_1'，x_1'' における値をそれぞれ ′，″ で表すと，共通切線 Q′Q″ が引ける条件は

$$\bar{G}_1' - \bar{G}_2' = \bar{G}_1'' - \bar{G}_2'' = \frac{\bar{G}'' - \bar{G}'}{x_1'' - x_1'} \qquad (2)$$

$\bar{G} = x_1\bar{G}_1 + x_2\bar{G}_2$ により，(2) は

$$\bar{G}_1' - \bar{G}_2' = \bar{G}_1'' - \bar{G}_2'' = \frac{x_1''\bar{G}_1'' + x_2''\bar{G}_2'' - x_1'\bar{G}_1' - x_2'\bar{G}_2'}{x_1'' - x_1'}$$

となるが，これから導かれる

$$\frac{x_1'\bar{G}_1' - x_1'\bar{G}_2'}{x_1'} = \frac{-x_1''\bar{G}_1'' + x_1''\bar{G}_2''}{-x_1''} = \frac{x_1''\bar{G}_1'' + x_2''\bar{G}_2'' - x_1'\bar{G}_1' - x_2'\bar{G}_2'}{x_1'' - x_1'}$$

$$= \frac{\bar{G}_2'' - \bar{G}_2'}{0}$$

$$\frac{-x_2'\bar{G}_1' + x_2'\bar{G}_2'}{-x_2'} = \frac{x_2''\bar{G}_1'' - x_2''\bar{G}_2''}{x_2''} = \frac{x_1''\bar{G}_1'' + x_2''\bar{G}_2'' - x_1'\bar{G}_1' - x_2'\bar{G}_2'}{x_1'' - x_1'}$$

$$= \frac{\bar{G}_1'' - \bar{G}_1'}{0}$$

により，（2）は

$$\bar{G}_1' = \bar{G}_1'', \qquad \bar{G}_2' = \bar{G}_2'' \tag{3}$$

に等価である（逆に（3）が成り立てば（2）が成り立つことは明らかである）．（3）は $'$，$''$ で区別されるモル分率の異なる二つの相が共存する条件である．Q$'$，Q$''$ の間のある濃度 x_1 をもつ系は，

$$C' = \frac{x_1'' - x_1}{x_1'' - x_1'}, \qquad C'' = \frac{x_1 - x_1'}{x_1'' - x_1'} \tag{4}$$

の比でこれらの 2 相に分離，共存するとした場合，その自由エネルギー（図の Q 点）は $\bar{G}(x)$（図の R 点）よりも低い．すなわち

$$C'\bar{G}' + C''\bar{G}'' < \bar{G}(x) \tag{5}$$

【3】 定義 (4.8) に基づいて，単位表面積当りの Helmholtz の自由エネルギーが表面張力係数 γ に等しいこと，また単位表面積当りの内部エネルギーは $\gamma - T\dfrac{d\gamma}{dT}$ に等しいことを示せ．

【解】 まず，表面張力は二つの相が熱平衡にあり，その間にはっきりした境界面がある場合に意味をもつことに注意しよう．境界面を明確に定義するには，着目している全体積を 2 相に属する部分に分割し，$V = V' + V''$ および $N = n'V' + n''V''$ が同時に成立するようにする．* N はその体積中にある粒子の総数であり，n' および n'' は境界面から十分離れた各相における粒子数密度である．こうすると示量変数，たとえば Helmholtz の自由エネルギー $F(T, V', V'', \sigma, N', N'') \equiv U - TS$ は，このようにして定義された体積部分についての和 $F'(T, V', N') + F''(T, V'', N'')$ と異なる．これが表面の効果であるから，表面の自由エネルギー F_σ を

$$F_\sigma = F - (F' + F'') \tag{1}$$

として定義する．(4.8)から得られる式，$dF \equiv d(U - TS) = -S\,dT - p'\,dV' - p''\,dV'' + \gamma\,d\sigma + \mu'\,dN' + \mu''\,dN''$ および $dF' = -S'\,dT - p'\,dV' + \mu'\,dN'$ と dF'' に対する同様な関係を用いると，

$$dF_\sigma = -S_\sigma\,dT + \gamma\,d\sigma \tag{2}$$

* くわしくは，分割の境界面は，たとえば n' の勾配に垂直になるようにとる．

を得る．ただし $S_\sigma \equiv S - (S' + S'')$ は表面エントロピーである．したがって F_σ は (T, σ) の関数であるが，温度一定のもとで，体系の寸法を相似的に $\alpha^{1/2}$ 倍すれば，表面の面積は α 倍，F_σ もまた α 倍になるから，$F_\sigma(T, \alpha\sigma) = \alpha F_\sigma(T, \sigma)$．両辺を α で微分して $\alpha = 1$ とおけば

$$F_\sigma = \sigma\, \partial F_\sigma / \partial \sigma = \sigma\gamma$$

すなわち γ は単位表面積当りの表面 Helmholtz 自由エネルギーである．また γ は唯一の示強変数 T のみの関数であるから，表面エントロピーは，

$$S_\sigma = -\,\partial F_\sigma / \partial T = -\,\sigma\, d\gamma / dT$$

したがって，内部エネルギーは次式で与えられる：

$$U_\sigma = F_\sigma + TS_\sigma = \left(\gamma - T\frac{d\gamma}{dT}\right)\sigma, \qquad \therefore \quad \frac{U_\sigma}{\sigma} = \gamma - T\frac{d\gamma}{dT}$$

【4】 ある物質の凝縮相（液相または固相）の飽和蒸気圧 $p_s(T)$ は公式

$$\log p_s = -\frac{L_0}{T} + \frac{C_p{}^0}{R}\log T + \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T \frac{C'(T) - C_p{}''(T)}{R}\, dT + i$$

で定まることを示せ．ここに L_0 は 0 K での蒸発の潜熱，$C_p{}''$ は凝縮相の定圧モル比熱 ($C_p{}^0$，$C'(T)$，i の説明は (4.15) 以下を見よ)．

【解】 (4.14)，(4.15) から気体 1 mol のエントロピーを求めれば，

$$\begin{aligned}\bar{S}(T, p) &= -\,\partial \bar{G}(T, p)/\partial T \\ &= C_p{}^0 \log T + \int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C'(T)\, dT + \frac{1}{T}\int_0^T C'(T)\, dT + Ri + C_p{}^0 - R\log p \end{aligned} \tag{1}$$

第 3 法則によれば，これは圧力 p のもとで 1 mol の物質を 0 K での凝縮相から T K まで準静的に加熱し，さらに T K で蒸発熱 L を加えて準静的に気相に変えたときのエントロピー増加分

$$\int_0^T \frac{C_p{}''(T)\, dT}{T} + \frac{L}{T} \tag{2}$$

に等しい．一方，$L = \bar{H}' - \bar{H}''$，かつ $(\partial \bar{H}/\partial T)_p = C_p$ であるから，

$$L = L_0 + \int_0^T (C_p{}' - C_p{}'')\, dT = L_0 + C_p{}^0 T + \int_0^T (C' - C_p{}'')\, dT \tag{3}$$

(ただし $L_0 = \bar{H}'(0, p) - \bar{H}''(0, p)$ は 0 K での潜熱)．(1) = (2) とおき，(3) を用いれば，

$$\begin{aligned}&\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C'(T)\, dT + \frac{1}{T}\int_0^T C'(T)\, dT + C_p{}^0 \log T + C_p{}^0 + Ri - R\log p \\ &\qquad = \int_0^T \frac{C_p{}''(T)\, dT}{T} + \frac{L_0}{T} + C_p{}^0 + \frac{1}{T}\int_0^T (C' - C_p{}'')\, dT\end{aligned}$$

これから，部分積分による公式

$$\int_0^T \frac{dT}{T^2}\int_0^T C_p{}''(T)\, dT = -\frac{1}{T}\int_0^T C_p{}''(T) + \int_0^T \frac{C_p{}''\, dT}{T} \tag{4}$$

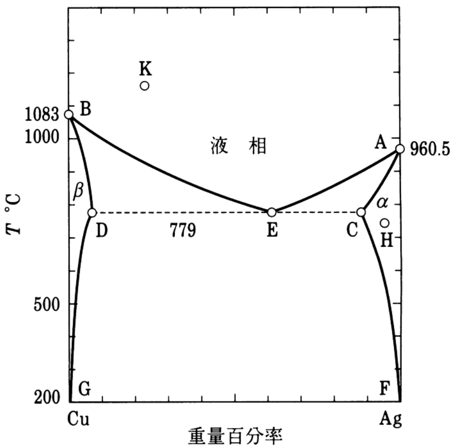
を用い，問題の等式を得る．(4) の変形には $\lim_{T\to 0} C_p{}''(T) = 0$ (第 3 法則) が必要である．

（注）　気体分子の回転および振動に関する気相のモル比熱を C_i' とすれば，問題において $C_p{}^0 \to 5R/2$，$C'(T) \to C_i'(T)$ とおいた式を得る．これは水素，ヘリウムなどの軽い気体についても同様．

【5】 4-6図は銅-銀系の相図である．AEBより上部は液相，ACFの右側は α 固溶相，BDGの左側は β 固溶相である．三重点Eは共融点とよばれる．

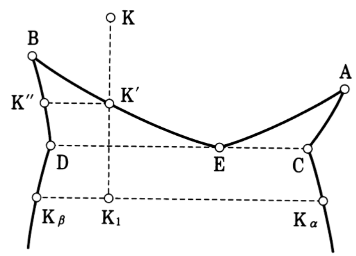
（i）　図のK点で表される温度，分率の溶液を冷却した場合どんな経過をたどるか．

（ii）　図のH点で表される温度，分率の α 固溶体を熱した場合どんな経過をたどるか．



4-6図

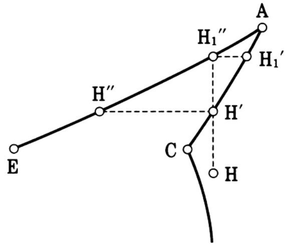
【解】（i）　Kから下した垂線と曲線BEの交点K′の温度までは単に温度が下がるだけで，液相のままである．K′の温度で初めて β 相の固溶体が析出する．その分率はK″のそれである．析出した固相は液相に比べてAg分率が小さいので，残りの液相はKK′のそれよりAg分率が大きくなる．したがってさらに温度を下げることによって，前と同様 β 相の固溶体が析出する．ただその分率はK″のそれよりも少しAg分率が高い．こうして溶液の状態はK′Eを動き，それにつれてK″D上に相当するいろいろの分率の β 固溶体が析出する．E点の温度，分率ではC，Dに対応する α および β 固溶体が析出し，全部固化してしまう．さらに温度を下げてたとえば K_1 に至り十分長く放置すれば，K_α および K_β に対応する固溶相が安定な固相として存在すべきものである．その割合は原子数の比 $N(K_\alpha)/N(K_\beta)$ が $\overline{K_\beta K_1} : \overline{K_1 K_\alpha}$ に等しい．しかしながら，ここに述べた真の熱平衡状態に達するには相当に長い時間を要するものである．



4-7図

（ii）　同様に，Hから温度を上げた場合，H′までは単に温度が上がるだけであって，同一組成の α 相のままであるが，H′の温度で初めて液相が出現する．十分時間をかければ，H″のAg分率が小さいため，α 固溶相はAg分率がHのそれより大きい均一相になる．このよ

うにして固相はH'A上をAの方向に移動するであろう．それにしたがって液相のAg分率も順次増加していく．ついにH_1'の温度に至って，全部融解し，H_1''に対応する溶液相になってしまう．そのAg分率はHのそれと等しい．以後その分率のまま温度が上がるのみである．しかし，もし液化した溶液を順次とり去っていくことにするならば，固相はH_1'を越えて進み，Aに至ってついに純粋のAgのみとなるであろう．Aの温度においては隔解して出てくるのは純Agの液体である．



4-8 図

【6】 一般の溶液で，溶媒の蒸気圧p_1，浸透圧π，および沸点上昇（または氷点降下）$\varDelta T$は，溶媒の活動度a_1を用いて近似的に

$$p_1 = p_1{}^0 a_1, \qquad \pi \bar{V}_1{}^0 = -RT\log a_1, \qquad \varDelta T = -\frac{R(T_1{}^0)^2}{\bar{L}_1}\log a_1$$

で与えられることを示せ．ここに$p_1{}^0$，$\bar{V}_1{}^0$，$T_1{}^0$，$\bar{L}_1$は純溶媒の飽和蒸気圧，モル容積，沸点（または氷点），蒸発（または凝固）のモル潜熱である．沸点上昇および氷点降下の問題では蒸発する気体，または析出する固体は純粋の溶媒物質であるとする．

【解】（i）(4.42)により，溶媒の化学ポテンシャルは，

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1{}^0(T, p) + RT\log a_1 \qquad (1)$$

で与えられる．ただし$\bar{G}_1{}^0$は純溶媒の化学ポテンシャルである．他方，気相の化学ポテンシャルは，これを理想気体とすれば(4.16)により溶媒1の蒸気圧をp_1として
$\bar{G}_{1,\mathrm{gas}} = \bar{G}_{1,\mathrm{gas}}(T, p) = \bar{\bar{G}}_1{}^0{}_{,\mathrm{gas}} + RT\log p_1$と書かれるから，平衡条件：$\bar{G}_1 = \bar{G}_{1,\mathrm{gas}}$は，

$$\bar{G}_1{}^0(T, p) + RT\log a_1 = \bar{\bar{G}}_1{}^0{}_{,\mathrm{gas}}(T) + RT\log p_1 \qquad (2)$$

と書かれる．ところで純溶媒の飽和蒸気圧$p_1{}^0$は

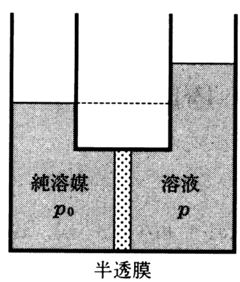
$$\bar{G}_1{}^0(T, p_1{}^0) = \bar{G}_1{}^0{}_{,\mathrm{gas}}(T, p_1{}^0) = \bar{\bar{G}}_1{}^0{}_{,\mathrm{gas}} + RT\log p_1{}^0 \qquad (3)$$

で決まる．（2）から（3）を差引けば，右辺については(4.14)を参照して，ただちに

$$p_1 = p_1{}^0 a_1 \exp\{(\bar{G}_1{}^0(T, p) - \bar{G}_1{}^0(T, p_1{}^0))/RT\}$$

を得る．$\bar{G}_1{}^0(T, p) - \bar{G}_1{}^0(T, p_1{}^0) \approx (p - p_1{}^0)\bar{V}_1{}^0{}_{\mathrm{liq}} \ll RT = p_1{}^0\bar{V}_1{}^0{}_{\mathrm{gas}}$であるから，右辺のexpは1とおいてよい．すなわち

$$p_1 = p_1{}^0 a_1 \qquad (4)$$



半透膜

4-9 図

（ii） 純溶媒（圧力p_0）と溶液（圧力p）とが温度Tで半透膜をへだてて接しているときには，平衡条件：
$\bar{G}_1{}^0(T, p_0) = \bar{G}_1(T, p, \cdots)$は（1）により

$$\bar{G}_1{}^0(T, p_0) = \bar{G}_1{}^0(T, p) + RT\log a_1$$

と書かれる．そこで$\bar{G}_1{}^0(T, p) - \bar{G}_1{}^0(T, p_0) = \bar{V}_1{}^0(p - p_0)$と展開して（浸透圧$p - p_0$によ

る液体の体積変化は非常に小さいから，この近似で十分である)，浸透圧の定義：$\pi \equiv p - p_0$ を用いればただちに

$$\pi \bar{V}_1{}^0 = -RT \log a_1 \qquad (5)$$

を得る．

(iii) 蒸発する気体が純溶媒であるから，沸点は純溶媒の蒸気圧が与えられた外圧 p_0 に等しくなる温度である．純溶媒の沸点を $T_1{}^0$，溶液の沸点を T_1 とすれば，(3)，(2) は

$$\bar{G}_1{}^0(T_1{}^0, p_0) = \bar{G}_1{}^0{}_{,\mathrm{gas}}(T_1{}^0, p_0) \qquad \text{(純溶媒)} \qquad (6)$$

$$\bar{G}_1{}^0(T_1, p_0) + RT_1 \log a_1 = \bar{G}_1{}^0{}_{,\mathrm{gas}}(T_1, p_0) \qquad \text{(溶液)} \qquad (7)$$

と書かれる．(6) から (7) を差引き，$\partial G/\partial T = -S$ を用い，$T_1 - T_1{}^0$ について展開した 1 次の項までをとると，

$$-RT_1 \log a_1 = \bar{G}_1{}^0(T_1, p_0) - \bar{G}_1{}^0(T_1{}^0, p_0) - \{\bar{G}_1{}^0{}_{,\mathrm{gas}}(T_1, p_0) - \bar{G}_1{}^0{}_{,\mathrm{gas}}(T_1{}^0, p_0)\}$$
$$= (T_1 - T_1{}^0)\{-\bar{S}_1{}^0(T_1{}^0, p_0) + \bar{S}_1{}^0{}_{,\mathrm{gas}}(T_1{}^0, p_0)\} = (T_1 - T_1{}^0)\bar{L}_1/T_1{}^0$$

$$\therefore \quad -\log a_1 = \frac{\bar{L}_1}{R}\left(\frac{1}{T_1{}^0} - \frac{1}{T_1}\right) \qquad (8)$$

$T_1 - T_1{}^0 = \Delta T \ll T_1{}^0$ とすれば，

$$-\log a_1 = \bar{L}_1 \Delta T/\{R(T_1{}^0)^2\} \qquad (9)$$

ここに $\bar{L}_1 = T_1{}^0\{\bar{S}_1{}^0{}_{,\mathrm{gas}}(T_1{}^0, p_0) - \bar{S}_1{}^0(T_1{}^0, p_0)\}$ は圧力 p_0，温度 $T_1{}^0$ における溶媒の蒸発熱である．

氷点降下の問題も上と同様である．圧力 p_0 での純粋溶媒の固化温度を $T_1{}^0$，溶液から純溶媒固相が析出する温度を T_1 とすれば，(6)，(7) の右辺を $\bar{G}_1{}^0{}_{,\mathrm{solid}}(T_1{}^0, p^0)$，$\bar{G}_1{}^0{}_{,\mathrm{solid}}(T_1, p_0)$ と読みかえればよい．(8) または (9) の $\bar{L}_1$ は

$$\bar{L}_1 = T_1{}^0\{\bar{S}_1{}^0{}_{,\mathrm{solid}} - \bar{S}_1{}^0\} = -\text{固化熱} < 0 \qquad (10)$$

したがって沸点上昇に対して氷点降下が起こる．

(注) 溶質が揮発しやすい場合，または析出相に混じりやすい場合には必ずしも沸点上昇，氷点降下にならないことに注意せよ．

【7】[†] (4.37) において $\Delta \bar{H} = Ax_1x_2$ と仮定される正則 2 成分溶液がある．この溶液の蒸気圧と組成の関係をしらべよ．特に，2 相分離が起こる場合を吟味せよ．この相図はどんな形となるか．

【解】 各成分を n_1，n_2 mol とすると混合のエンタルピー ΔH は仮定により，

$$\Delta H = An_1n_2/(n_1 + n_2) \qquad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} G(n_1, n_2) &= n_1\bar{G}_1{}^0 + n_2\bar{G}_2{}^0 + \Delta H - T\,\Delta S \\ \Delta S &= -R(n_1 \log x_1 + n_2 \log x_2) \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

$(x_1 = n_1/(n_1 + n_2)$，$x_2 = n_2/(n_1 + n_2))$ から $\bar{G}_1 = \partial G/\partial n_1$，$\bar{G}_2 = \partial G/\partial n_2$ を求めれば，

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i{}^0 + A(1 - x_i)^2 + RT \log x_i, \qquad i = 1, 2 \qquad (3)$$

((4.38) を見よ)．蒸気圧は $\bar{G}_i = \bar{G}_{i,\mathrm{gas}}$ から決まる．蒸気を理想気体として (4.16) を用いれば，

$$\bar{G}_i{}^0(T, p) + A(1 - x_i)^2 + RT \log x_i = \bar{\bar{G}}_{i,\mathrm{gas}}(T) + RT \log p_i \qquad (4)$$

ここに p_1，p_2 は蒸気中の 1，2 の分圧，$p = p_1 + p_2$ は全圧力で，液体もこの圧力にあるが，液体は縮みにくいから $\bar{G}_i^0(T, p)$ の p 依存性は無視してもよい．したがって（4）は

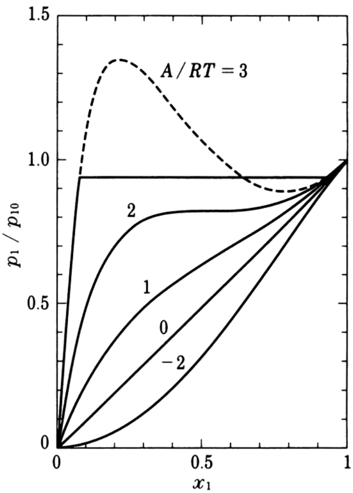
$$p_i = p_{i0} x_i \exp\left[A(1 - x_i)^2/RT\right] \qquad (5)$$

を与える．ただし，

$p_{i0}(T) = \exp\left[\{\bar{G}_i^0(T) - \bar{\bar{G}}_{i,\mathrm{gas}}\}/RT\right]$ は純粋液体の温度 T における飽和蒸気圧で温度 T で決まる．圧力 p_i と x_i の関係は $A = 0$ なら直線的（Raoult の法則）であるが，$A \neq 0$ ならこれからはずれる．

（i）$A < 0$（混合によりエンタルピーが減る．混じりやすい場合）．このときは当然，p_i は Raoult の法則よりも減る（蒸発しにくくなる）（4 - 10 図）．

（ii）$A > 0$（混合によりエンタルピーが増す．混じりにくい場合）．このときは当然，p_i は Raoult の法則よりも増す（蒸発しやすくなる）．A/RT が大きいと，$x_i = 0$ からの x_i の増加による p_i の立上りは大きい．$x_i \to 1$ では（5）は $p_i \to p_{i0} x_i$ に近づくから，4 - 10 図に見るように（5）の与える p_i は極大，極小をもつ場合が起こる．



4 - 10 図

（4）により，$RT\partial \log p_i/\partial x_i = \partial \bar{G}_i/\partial x_i$ であるから，$\partial p_i/\partial x_i < 0$ は $\partial \bar{G}_i/\partial x_i < 0$ を意味するが，そのような状態は熱力学的に不安定である．*（これは van der Waals 気体の場合（例題［1］参照）に類似する．）p_i が極大，極小をもつ場合にはそのような状態が現れる．（5）から

$$\frac{\partial \log p_i}{\partial x_i} = \frac{1}{x_i} - \frac{2A}{RT}(1 - x_i)$$
$$= \frac{2A}{RTx_i}\left\{\left(x_i - \frac{1}{2}\right)^2 - \frac{1}{4}\left(1 - \frac{2RT}{A}\right)\right\} \qquad (6)$$

ゆえに，$A/RT > 2\,(0 < 2RT/A < 1)$ なら，$0 < x_i < 1$ の範囲で $\partial p_i/\partial x_i = 0$ となる点が二つある．$A < 0$，または $0 < A/RT < 2$ なら，常に $\partial p_i/\partial x_i > 0$ で，安定である．すなわち，2 相分離が起こる条件は

$$A/(2RT) > 1 \qquad (7)$$

---

* いまの場合 $\bar{G}_1$，$\bar{G}_2$ は濃度 x_1（または x_2）の関数であるから

$$\left(\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial n_1}\right)_{n_2} = \frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_1}\frac{\partial x_1}{\partial n_1} = \frac{n_2}{(n_1 + n_2)^2}\frac{\partial \bar{G}_1}{\partial x_1}$$
$$\left(\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial n_2}\right)_{n_1} = \frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_1}\frac{\partial x_1}{\partial n_2} = -\frac{n_1}{(n_1 + n_2)^2}\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_1} = \frac{n_1}{(n_1 + n_2)^2}\frac{\partial \bar{G}_2}{\partial x_2}$$

（第 3 章問題［19］参照）によれば $(\partial \bar{G}_1/\partial n_1)_{n_2} > 0$，$(\partial \bar{G}_2/\partial n_2)_{n_1} > 0$ が安定条件である．

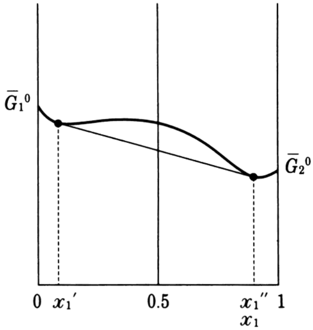
である．

これはまた，例題［2］にしたがい

$$\bar{G}(x_1, x_2) = x_1\bar{G}_1{}^0 + x_2\bar{G}_2{}^0 + Ax_1x_2 + RT\,(x_1 \log x_1 + x_2 \log x_2) \tag{8}$$

を吟味してもよい.* 例題［2］の解の（1）および ここの（4）から

$$\frac{\partial \bar{G}}{\partial x_1} = \bar{G}_1 - \bar{G}_2 = (\bar{G}_1{}^0 - \bar{G}_2{}^0) + A\,\{(1-x_1)^2 - x_1{}^2\} + RT\log\{x_1/(1-x_1)\} \tag{9}$$



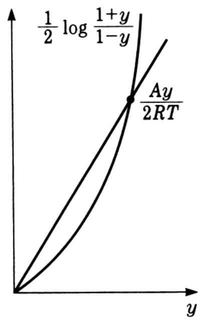
4 - 11 図

ゆえに

$$\frac{\partial^2 \bar{G}}{\partial x_1{}^2} = -\,2A + \frac{RT}{x_1(1-x_1)} \geqq 4RT - 2A \tag{10}$$

（∵　$[x_1(1-x_1)]^{-1} \geqq 4$，等号は $x_1 = 1/2$ の場合）．したがって（7）の条件が成り立つ場合には $x_1 = 1/2$ で $\partial^2\bar{G}/\partial x_1{}^2 < 0$ となり，4 - 11 図のように $\bar{G}$ と x_1 の曲線には共通接線が存在し，2 相分離が起こる．2 相のモル分率 x_1'，x_1'' を温度の関数として求めるには，この共通接線の切点を（9）から求めればよい．（9）は x_1 について $x_1 = 1/2$ の左右に対称であるから，接点 x_1'，x_1'' は $A(1-2x_1) + RT\log\{x_1/(1-x_1)\} = 0$ で決まる．

$$x_1' = \frac{1}{2}(1-y), \qquad x_1'' = \frac{1}{2}(1+y) \tag{11}$$



4 - 12 図

とおくと，この条件は

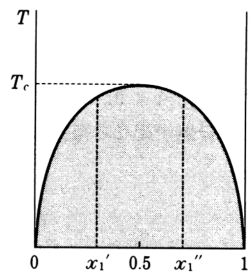
$$\frac{1}{2}\log\frac{1+y}{1-y} = \frac{Ay}{2RT} \tag{12}$$

$(0 \leqq y \leqq 1)$ または

$$y = \tanh\left(\frac{Ay}{2RT}\right) \tag{13}$$

となる．4 - 12 図は（12）の解を左右両辺のグラフの交点として求めるやり方を示す．これが $y = 0$ 以外の解をもつ条件は（7）である（(12) の左辺の関数の $y = 0$ における傾斜は 45° であるから，$A/(2RT) > 1$ の場合に図のように $y \neq 0$ の交点をもつが，$A/(2RT) < 1$ ならば $y = 0$ 以外の交点はない）．

(12)（または (13)）で得られた $y(T)$ を（11）に入れ x_1'，x_1'' を T の関数として描くと 4 - 13 図が得られる．これ



4 - 13 図

* または $\bar{G}(x_1, x_2) - (x_1\bar{G}_1{}^0 + x_2\bar{G}_2{}^0)$ を吟味しても同じことである．

はこの溶液の**相図**で，影を施した部分は単一相として存在せず，2相へ分離する範囲である．(7) により

$$T > T_c = \frac{A}{2R} \tag{14}$$

では，あらゆるモル分率の溶液が存在する．(14) の T_c は**臨界温度**とよばれる．

【8】[†]　$A_{\nu+}B_{\nu-} \longrightarrow \nu_+ A^{z+} + \nu_- B^{z-}$

のように解離する強電解質溶液において，希薄な場合の浸透圧を

$$\pi = \frac{\nu C_2 RT}{1000} g$$

と記せば，浸透圧係数 g * は次の式で与えられることを証明せよ：

$$g = 1 + \frac{1}{m_2}\int_0^{m_2} m_2 \left(\frac{\partial \log \bar{\gamma}}{\partial m_2}\right)_{T,p} dm_2$$

記号については，(4.40) および (4.51) を見よ．(ヒント：(4.52) を用いよ．)

【解】 例題 [6] により溶媒の活動度 a_1 を求めればよい．溶質の化学ポテンシャル $\bar{G}$ は (4.52) で与えられているから，これを Gibbs - Duhem の関係 (3.12)：

$$n_1\, d\bar{G}_1 + n_2\, d\bar{G}_2 = 0 \qquad (T,\ p \text{一定})$$

に入れれば，a_1 を決める方程式が得られる．すなわち

$$d \log a_1 + \nu \frac{x_2}{1 - x_2}\{d \log x_2 + d \log \bar{\gamma}\} = 0 \tag{1}$$

$x_2 = 0$ で $a_1 = 1$ であることを考えて，これを積分すれば

$$\begin{aligned} \log a_1 &= -\nu \int_0^{x_2}\left\{\frac{1}{1 - x_2} + \frac{x_2}{1 - x_2}\frac{\partial \log \bar{\gamma}}{\partial x_2}\right\} dx_2 \\ &= -\nu\left\{-\log(1 - x_2) + \int_0^{x_2}\frac{x_2}{1 - x_2}\frac{\partial \log \bar{\gamma}}{\partial x_2}\, dx_2\right\} \end{aligned} \tag{1$'$}$$

$\pi\bar{V} = -RT \log a_1$ にこれを代入すれば ($x_2 \ll 1$ として)，

$$\begin{aligned} \pi &= \frac{\nu RT}{\bar{V}_1^0}\left\{-\log(1 - x_2) + \int_0^{x_2}\frac{x_2}{1 - x_2}\frac{\partial \log \bar{\gamma}}{\partial x_2}\, dx_2\right\} \\ &\cong \frac{\nu x_2 RT}{\bar{V}_1^0}\left\{1 + \frac{1}{x_2}\int_0^{x_2} x_2 \frac{\partial \log \bar{\gamma}}{\partial x_2}\, dx_2\right\} \end{aligned} \tag{2}$$

この結果は (4.40)，(4.41) を用いれば，$x_2/\bar{V}_1^0 = m_2\bar{M}_1/(1000\,\bar{V}_1^0) = m_2\rho/1000 = C_2/1000$ であるから

$$\pi \cong \frac{\nu C_2 RT}{1000}\left\{1 + \frac{1}{m_2}\int_0^{m_2} m_2 \frac{\partial \log \bar{\gamma}}{\partial m_2}\, dm_2\right\}$$

とも書かれる．

---

* 一般には**浸透圧係数** g を次のように定義する．溶液中の溶媒のモル分率を x_1 とするとき，その化学ポテンシャルは

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1{}^0 + gRT \log x_1$$

で与えられる．したがって (4.43) で定義される活動度係数 γ_1 との関係は

$$\log \gamma_1 = (g - 1) \log x_1$$

（注）浸透圧係数 g は，理想希薄溶液の場合の van't Hoff の法則

$$\pi = \frac{\nu C_2 RT}{1000}$$

からのはずれを表現する因数である．$m_2 \to 0$ のとき $\bar{\gamma} \to 1$ であることを考慮して，問題の公式を逆に解けば，

$$-\log \bar{\gamma} = \int_0^{m_2} \frac{d\{(1-g)m_2\}}{m_2}$$

これは $g(m_2)$ が知れたとき活動度係数を求める関係である．

【9】恒星の大気中では金属蒸気の激しい熱電離が行われている：

$$\mathrm{A} \rightleftarrows \mathrm{A}^+ + \mathrm{e}$$

質量作用の法則を応用して，電離度 α が温度と圧力によってどう変るかを求めよ．1 mol 当りの電離エネルギーを W とする．

【解】電離度 α のとき A，A^+，e のモル比は $1-\alpha : \alpha : \alpha$ であるからおのおのの分圧は

$$p_\mathrm{A} = \frac{1-\alpha}{1+\alpha}p, \qquad p_{\mathrm{A}^+} = \frac{\alpha}{1+\alpha}p, \qquad p_\mathrm{e} = \frac{\alpha}{1+\alpha}p$$

である．したがって質量作用の法則(4.65)により

$$\frac{p_{\mathrm{A}^+}p_\mathrm{e}}{p_\mathrm{A}} = \frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}p = e^{-\Delta\bar{G}^0/RT} \qquad (1)$$

内部自由度を省略すると，(4.15) により反応の標準自由エネルギーは

$$\Delta\bar{G}^0 = \bar{G}^0{}_{\mathrm{A}^+} + \bar{G}^0{}_\mathrm{e} - \bar{G}^0{}_\mathrm{A}$$
$$= U_{0\mathrm{A}^+} + U_{0\mathrm{e}} - U_{0\mathrm{A}} - \frac{5}{2}RT\log T - RT(i_{\mathrm{A}^+} + i_\mathrm{e} - i_\mathrm{A})$$

$\sum \nu_j U_{0j}$ は電離エネルギー W であるから，この結果を（1）に代入して，

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2}p \propto T^{5/2}e^{-W/RT}$$

を得る．

（注）$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{A}^+ + \mathrm{e}$ の電離エネルギーは $\mathrm{A}^+ \longrightarrow \mathrm{A}^{++} + \mathrm{e}$ のそれに比べて一般にかなり小さいので，このような問題が意味をもつのである．

【10】Daniell 電池の相接する各相の間に平衡条件 (4.73) を適用し，これによってその端子（簡単のため二つとも Cu でつくられているとする*）の間の電位差，すなわち起電力を与える公式 (4.71) を導け．ただし，$\mathrm{CuSO_4}$ 溶液と $\mathrm{ZnSO_4}$ 溶液の境界には電位差はないものと仮定せよ．

* 端子が異なる金属でできていると，その間に接触電位差ができる．このような接触電位差は電池の起電力とはならない．これを除くために，同一金属でできている二端子の間の開いた場合の電位差として起電力を定義する．

【解】 電池および端子の各相を

$$\underset{\mathrm{I}}{\mathrm{Cu}}|\underset{\mathrm{II}}{\mathrm{CuSO_4(aq)}}|\underset{\mathrm{III}}{\mathrm{ZnSO_4(aq)}}|\underset{\mathrm{IV}}{\mathrm{Zn}}|\underset{\mathrm{V}}{\mathrm{Cu}}$$

と記す．各相の静電位を Φ_{I}, …, Φ_{V} とし，隣る2相の間に電気化学ポテンシャルの平衡条件を書けば

$$\mathrm{I}-\mathrm{II}\,(Cu^{++}\text{の出入})：\overset{\mathrm{I}}{\mu}_{Cu^{++}}+2e\Phi_{\mathrm{I}}=\overset{\mathrm{II}}{\mu}_{Cu^{++}}+2e\Phi_{\mathrm{II}} \tag{1}$$

$$\mathrm{II}-\mathrm{III}\,(SO_4^{--}\text{の出入})：\overset{\mathrm{II}}{\mu}_{SO_4^{--}}-2e\Phi_{\mathrm{II}}=\overset{\mathrm{III}}{\mu}_{SO_4^{--}}-2e\Phi_{\mathrm{III}} \tag{2}$$

$$\mathrm{III}-\mathrm{IV}\,(Zn^{++}\text{の出入})：\overset{\mathrm{III}}{\mu}_{Zn^{++}}+2e\Phi_{\mathrm{III}}=\overset{\mathrm{IV}}{\mu}_{Zn^{++}}+2e\Phi_{\mathrm{IV}} \tag{3}$$

$$\mathrm{IV}-\mathrm{V}\,(\text{電子の出入})：\overset{\mathrm{IV}}{\mu}_{e}-e\Phi_{\mathrm{IV}}=\overset{\mathrm{V}}{\mu}_{e}-e\Phi_{\mathrm{V}} \tag{4}$$

となる．また，金属 Cu, Zn の中では $Cu = Cu^{++} + 2e$, $Zn = Zn^{++} + 2e$ であるから，

$$\overset{\mathrm{I}}{\mu}_{Cu}=\overset{\mathrm{I}}{\mu}_{Cu^{++}}+2\overset{\mathrm{I}}{\mu}_{e}\,,\qquad \overset{\mathrm{IV}}{\mu}_{Zn}=\overset{\mathrm{IV}}{\mu}_{Zn^{++}}+2\overset{\mathrm{IV}}{\mu}_{e} \tag{5}$$

仮定により $\Phi_{\mathrm{II}}=\Phi_{\mathrm{III}}$ で，（2）は単に $\overset{\mathrm{II}}{\mu}_{SO_4^{--}}=\overset{\mathrm{III}}{\mu}_{SO_4^{--}}$ となる．この式はこの仮定によって不要となる．（1）＋（3）－（4）×2 を作れば

$$\overset{\mathrm{I}}{\mu}_{Cu^{++}}+\overset{\mathrm{III}}{\mu}_{Zn^{++}}-2\overset{\mathrm{IV}}{\mu}_{e}+2e\Phi_{\mathrm{I}}=\overset{\mathrm{II}}{\mu}_{Cu^{++}}+\overset{\mathrm{IV}}{\mu}_{Zn^{++}}-2\overset{\mathrm{V}}{\mu}_{e}-2e\Phi_{\mathrm{V}}$$

（5）を用い，これを整理すると，

$$2e(\Phi_{\mathrm{I}}-\Phi_{\mathrm{V}})=\overset{\mathrm{II}}{\mu}_{Cu^{++}}-\overset{\mathrm{I}}{\mu}_{Cu}+\overset{\mathrm{IV}}{\mu}_{Zn}-\overset{\mathrm{III}}{\mu}_{Zn^{++}}$$

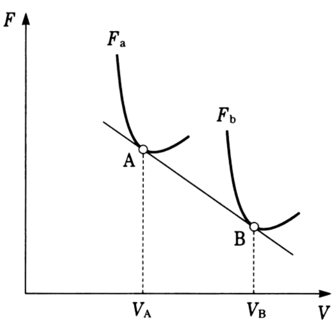
これは $2\mathfrak{F}\cdot E=-\Delta\bar{G}\,(Cu^{++}+Zn\longrightarrow Cu+Zn^{++})$ と同じことである．

演 習 問 題

〔A〕

【1】（i） ある均一な物質一定質量の自由エネルギー F が T と V との関数として相a, bのおのおのについて知られているとする．T を一定として F を V の関数として描くとき，2相の間の転移はそれら二つのグラフの共通接線を引くことによって定まることを示せ．

（ii） この立場から例題［1］の注にある Maxwell の規則を証明せよ．



【2】 0 °C, 1 atm のもとで氷の融解熱は 80 cal/g, 氷と水の比容は 1.091：1.000 である. 融点の圧力による変化の割合はいくらか.

【3】 水の沸騰温度の圧力係数は 100 °C, 1 atm で

$$\frac{dT}{dp}=\frac{1}{27.12}\ (\mathrm{deg/mmHg})$$

である. 100 °Cにおける気化熱はいくらか.

【4】 3 重点の近くでは, 固相 - 気相の平衡曲線 (p, T) は普通 液相 - 気相の平衡曲線よりも温度軸に対してより鋭い傾斜をもつ. この理由を説明せよ.

【5】 0 °C, 1 atm で氷の融解熱は 80 cal/g. 0 °Cでの水と氷の容積は 1：1.091 の比である. また 0 °Cでの水の飽和蒸気圧は 4.58 mmHg, 蒸発熱は 600 cal/g である. このデータから, 水の 3 重点の温度を近似的に定めよ.

(ヒント：氷と水との平衡温度の圧力による変化は小さく, したがって 3 重点は 0 °Cに近いことに注意せよ.)

【6】 (a) 温度があまり臨界点に近くない. すなわち蒸気圧は十分小さい.

(b) 考える温度範囲で気化の潜熱 L は一定と見なされる.

これらの条件が成り立つとき, 液体の飽和蒸気圧 p_s は $p_s \propto \exp(-L/RT)$ という形をもつことを示せ.

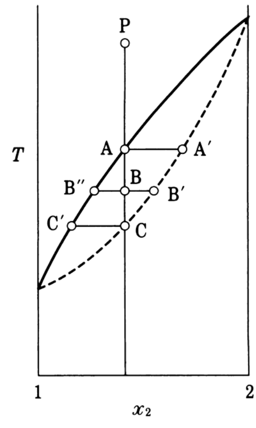
【7】 主曲率半径が ρ_1, ρ_2 の曲面の表面張力を γ とする. 曲面の両側における圧力の差 Δp は

$$\Delta p=\gamma\left(\frac{1}{\rho_1}+\frac{1}{\rho_2}\right)$$

であることを示せ (Laplace の公式).

【8】 表面張力 γ が温度の関数 $\gamma(T)$ としてわかっているとして表面膜の等温膨張の際に吸収する熱量を求めよ. また断熱膨張の際の温度変化は $\sigma(d\gamma/dT)=\mathrm{const.}$ という条件で決まることを示せ (例題 [3] 参照).

【9】 ある 2 成分系の溶液とその蒸気が平衡にある. この系の圧力を一定に保ちながら, 温度を変えたとき, 液相および気相のモル分率と, 温度 T との関係は右図のようであった.



実線より上は気相, 点線より下は液相である. いま P で示される混合気体をしだいに冷却するとき, A 点で溶液相が出現し, C 点では気相がなくなって, それ以下では溶液のみと

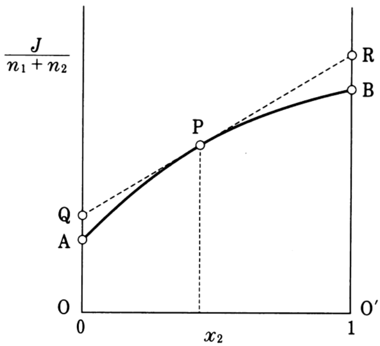
なる．次の問に答えよ．

（i） A 点で現れる溶液の組成は．

（ii） C 点の気相の組成は．

(iii) その中間 B 点における気相と，液相の組成およびその分量の比はどのくらいか．

【10】 1 の成分の n_1 mol，2 の成分の n_2 mol から成る溶液のある容量性の量を J とする．$J/(n_1+n_2)$ はモル分率とともに変化するが，右図は第 2 成分のモル分率 $x_2=\dfrac{n_2}{n_1+n_2}$ を横軸にとって描いたものである．P 点の接線を QPR とするとき



$$\mathrm{QO}=\left(\frac{\partial J}{\partial n_1}\right)_{p,T,n_2}\equiv J_1$$

$$\mathrm{RO'}=\left(\frac{\partial J}{\partial n_2}\right)_{p,T,n_1}\equiv J_2$$

であることを示せ．

【11】 混合気体の各成分の逃散能係数(4.22) を $\nu_i\ (i=1,\cdots,c)$ とすれば，p，T を一定とした場合

$$\sum_{i=1}^{c} n_i\, d\log \nu_i=0$$

なる関係が成り立つことを示せ．ここに $n_i\ (i=1,\cdots,c)$ は各成分のモル数である．

【12】 2 成分系の溶液において，二つの成分のモル分率を x_1，x_2 とするとき，一方の成分の化学ポテンシャルが

$$\bar{G}_1=\bar{G}_1^*(T,p)+RT\log x_1$$

で表されるならば，他の成分の化学ポテンシャルは

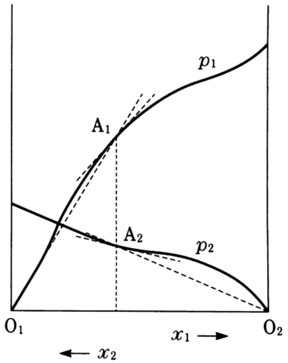
$$\bar{G}_2=\bar{G}_2^*(T,p)+RT\log x_2$$

で表されることを示せ．

【13】 2 成分の理想希薄溶液では，溶媒の蒸気圧 p_1 は Raoult の法則，$p_1=x_1p_1^0$（T 一定，$x_1\to 1$，$p_1^0=$ 純溶媒の蒸気圧）にしたがう．この事実から，Gibbs - Duhem の関係を用いて溶質の蒸気圧 p_2 に対する Henry の法則 (4.29)，および溶質の化学ポテンシャルの公式(4.30 b) を導け．

【14】 2 成分溶液について各成分の蒸気圧 p_1，p_2 をモル分率 x_1（または $x_2=1-x_1$）に対して描いた次の図のようなグラフは次の性質をもつことを示せ．

（i）　ある濃度の点 A_1，A_2 における曲線の傾きを α_1，α_2 とし，A_1，A_2 をそれぞれの原点 O_1，O_2 に結ぶ直線の傾きを β_1，β_2 とすれば $\alpha_1/\beta_1 = \alpha_2/\beta_2$ である．（ii）　特に A_1 における接線が O_1 を通るときは，A_2 における接線は O_2 を通る．



【15】　2 成分理想溶液においては，i 成分の化学ポテンシャルが (4.34) のようになる．すなわち

$$\bar{G}_i = \bar{G}_i^0(T, p) + RT \log x_i$$

が変数のすべての領域で成り立つ．ただし $\bar{G}_i^0$ は純粋な i 成分の化学ポテンシャル，x_i は溶液におけるモル分率である．各成分の純粋の液体を混合してこのような溶液を作るとき，

（i）　混合の前後で体積の変化はない

（ii）　混合に際して熱の発生，吸収がない

(iii)　エントロピーは混合のエントロピー (4.19) だけ増す

ことを証明せよ．また内部エネルギーの変化はどうか．

【16】　理想溶液の蒸気圧は，もしその気体が理想気体と見なされるときは，溶液のモル分率に近似的に比例すること (4.36) を示せ．なお，その近似はほとんどの場合許される程度のものであることを示せ．

【17】　理想溶液に対し，浸透圧を与える公式を導け．

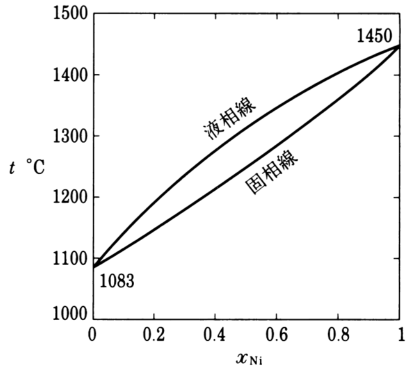
【18】　理想希薄溶液では溶媒の飽和蒸気圧 p_1 は溶媒のモル分率 $x_1\,(\sim 1)$ に比例する．この事実から，その沸点は溶質のモル分率 $x_2\,(\ll 1)$ に比例して変化することを示せ（溶質は必ずしも不揮発性とは限らない）．

【19】　希薄溶液から析出する固相に含まれる溶質濃度（モル分率）x_2' は溶液中の溶質濃度 x_2 に比例する（$x_2' = kx_2$，k は一般に温度による）．溶液を理想希薄溶液，結晶を理想的希薄混晶として，氷点の変化と溶質濃度 x_2 との関係を導け．

【20】　それぞれ融点 T_1，T_2，融解熱 L_1，L_2 をもつ 2 種の金属 1，2 は液相ではよく混ざり合い理想溶液を作るが，固相では全く溶け合わないものとする．この場合の相図を定める方程式を導け．特に共融点を定める式を与えよ．簡単のため，融解熱は温度によってほとんど変らないものとする．

【21】　2 種の金属 A，B は固相でも液相でもよく混ざり合い，理想的固溶体，または理想溶液を作るとする．A，B それぞれの融点を T_1，T_2，融解熱を L_1，L_2 とする．（i）　この合金の相図の固相線，液相線を定める一般的な方程式を導け．（ii）　次の仮定，（a）　A，

Bそれぞれの融解のエントロピーL_1/T_1, L_2/T_2は等しく，L_i/RT_iはほぼ1の程度である*，（**b**） L_1, L_2の温度変化は無視できる，（**c**） $|T_1 - T_2| \ll T_1$, T_2として上に求めた方程式を簡単化し，これが右図のような葉巻型の相図を与えることを示せ．



Cu‐Ni 合金の相図

【**22**】 気体反応：$aA + bB + \cdots \rightleftarrows lL + mM + \cdots$が等温等容で起こるとき，熱平衡状態では

$$\frac{[L]^l [M]^m \cdots}{[A]^a [B]^b \cdots} = K_c(T)$$

は温度だけの関数になることを証明せよ(Guldberg および Waage, 1867)．ただし理想気体として扱え．記号[　]は単位体積中のモル数を表す．

【**23**】 理想混合気体中に起こる化学反応について，反応定容式 (reaction isochore)：

$$\frac{d \log K_c}{dT} = \frac{\Delta \overline{\overline{U}}}{RT^2}$$

および

$$\frac{d \log K_p}{dT} = \frac{\Delta \overline{\overline{H}}}{RT^2}$$

を導け（van't Hoff, 1885）．$\Delta \overline{\overline{U}}$ および $\Delta \overline{\overline{H}}$ はそれぞれ 1 mol 当りの反応の標準内部エネルギーおよび標準エンタルピーである．

【**24**】 理想気体中の反応 $A_2 \rightleftarrows 2A$ において，18°Cにおける平衡定数が

$$K_c(18\,°\mathrm{C}) = \frac{[A]^2}{[A_2]} = 1.70 \times 10^{-4}\ (\mathrm{mol/cm^3})$$

であるとする．記号[　]は単位体積中のモル数である．混合気体の圧力が 1 atm のときの解離度を求めよ．またもし反応熱が 5.0×10^4 cal/mol ならば，19°C，1 atm における解離度はいくらか．

【**25**】 ある気体 A_2 がある固体 C の中に吸蔵される．このとき C の中では，A_2 分子は解離して，原子 A の状態で存在するものと仮定すれば，吸蔵量と気体の圧力 p_{A_2} はどんな関係にあると期待されるか．簡単のために気体は理想気体とし，C‐A の固溶体も理想的である

* これは Richards の法則として経験的に認められている事実であるが，さほど厳密に成り立つ法則ではない．

と仮定せよ.

【26】 炭酸カルシウム ($CaCO_3$) の固体を熱すれば, 酸化カルシウム (CaO) の固体と炭酸ガスとに解離する. この解離圧 (CO_2 の圧力 p_{CO_2}) を 1100 K から 1500 K にわたって測定した結果は,

$$\log_{10} p_{CO_2} = -\frac{11355}{T} - 5.388 \log_{10} T + 26.238(1)$$

(圧力の単位は気圧) で表された. この解離反応の標準エンタルピー変化 $\varDelta H_T{}^0$ を求めよ.

【27】 (4.67 b) の電池における正味の反応は

$$Ag(c) + \frac{1}{2} Hg_2Cl_2(c) \longrightarrow AgCl(c) + Hg(l)$$

である. 25°C, 1 atm における測定の結果は, $E = 0.0455$ V, $(\partial E/\partial T)_p = 0.000338$ V/deg であった. 上記の反応の自由エネルギー, エンタルピー, エントロピーを求めよ.

【28】 水銀の融点 T_m は 234.2 K で, 1 atm のもとでの定圧比熱の測定値から数値的に

$$S_s(234.2) = \int_0^{234.2} \frac{C_p\, dT}{T} = 59.9 \times 10^7 \text{erg/(mol deg)}$$

を得た. 融解熱は 2330 × 10⁷ erg/mol である. また沸点 T_b は 630 K で, 1 atm のもとでの定圧比熱の測定値から数値的に

$$S_l(630) - S_l(234.2) = \int_{234.2}^{630} \frac{C_p\, dT}{T} = 26.2 \times 10^7 \text{erg/(mol deg)}$$

を得た. 蒸発熱は 59300×10^7 erg/mol である. 化学定数 i の値を算出せよ. ただし水銀の蒸気を単原子理想気体と見なす.

【29】 金属を十分高温に熱すると電子が放出される. 金属内の電子の化学ポテンシャルを一定と仮定すれば, 金属と平衡にある電子ガスの圧力の温度変化を測定することによって熱電子の化学定数がわかることを示せ.

【30】 (Pt)H_2(g)(水素電極)|HCl(aq, x)|AgCl(c)Ag(c)

における電極反応は

$$\frac{1}{2} H_2(g) \longrightarrow H^+(HCl, aq, x) + e$$

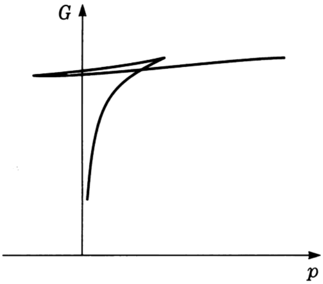
$$AgCl(c) + e \longrightarrow Ag(c) + Cl^-(HCl, aq, x)$$

である. 正味の反応は何か. この電池の起電力を E とすれば,

$$E = E^0 - (2RT/\mathfrak{F}) \log (x\bar{\gamma}) + (RT/\mathfrak{F}) \log (p_{H_2}{}^{1/2})$$

なる形に表されることを示せ. ここに x は HCl の濃度, $\bar{\gamma}$ は平均イオン活動度, p_{H_2} は水素の圧力である.

〔B〕



【31】 van der Waals の状態方程式にしたがう物質について，温度を一定に保ちながら圧力をしだいに増加させたとき，Gibbs の自由エネルギーは臨界温度以下では右図のように変ることを説明せよ．

臨界点以下では，この過程で，系はどのような変化をするか．

【32】 二つの相 1，2 が平衡にあるとき，1 から 2 への転移熱を L，それぞれの相の定圧モル比熱を C_{p1}，C_{p2}，熱膨張係数を β_1，β_2 とするとき，温度を変えて平衡をずらすときの転移熱の変化は

$$\frac{dL}{dT} = C_{p2} - C_{p1} + \frac{L}{T} - L\frac{\bar{V}_2\beta_2 - \bar{V}_1\beta_1}{\bar{V}_2 - \bar{V}_1}$$

であることを示せ．特に 2 の相が理想気体で，1 が固体または液体ならば

$$\frac{dL}{dT} \cong C_{p2} - C_{p1}$$

と近似できることを示せ．

【33】 ある温度 T でちょうど飽和の状態にある蒸気を飽和状態を保ちつつ熱する場合の比熱（飽和蒸気の比熱）は

$$c = c_p{}^g - \frac{r}{T} = c_p{}^l + \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T} = c_p{}^l + T\frac{d}{dT}\left(\frac{r}{T}\right)$$

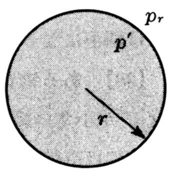
で与えられることを示せ．ここに r は単位質量当りの気化熱，$c_p{}^l$ は液体の定圧比熱である．

100 °Cの水に対して

$$c_p{}^l = 1.01\,\mathrm{cal/(g\,deg)}, \qquad \frac{dr}{dT} = -0.64\,\mathrm{cal/(g\,deg)}, \qquad r = 539\,\mathrm{cal/g}$$

c はいくらになるか．$c < 0$ は何を意味するか．

【34】 表面張力の影響により，半径 r の液滴の飽和蒸気圧 p_r は，液相の表面が平面である場合の飽和蒸気圧 p_∞（これが普通の意味の飽和蒸気圧である）よりも大きい．



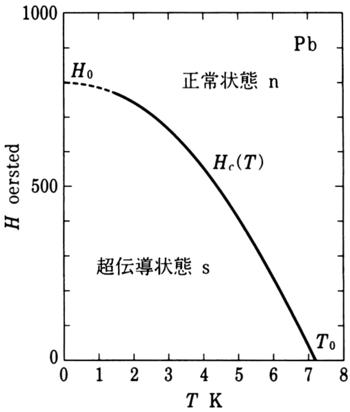
（i） p_r と r の関係を求めよ．

（ii） 過飽和蒸気 $p > p_\infty$ の中で成長できる液滴の限界半径 r_c はいくらか．

【35】 飽和水蒸気の比熱 c（問題［33］参照）が負であることから，Wilson の霧箱を急に膨張させて過飽和水蒸気ができることを説明せよ．

（ヒント： p - T 面上での飽和蒸気圧曲線と断熱線とを考えよ．）

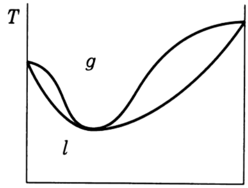
【36】 ある種の金属は低温度で超伝導状態になる．この状態では外部磁場をかけても，磁束は内部に侵入しない（$H \neq 0$ でも $B = 0$）という著しい性質がある（Meissner 効果）．しかし外部磁場 H が，ある限界 $H_c(T)$ を超えると超伝導状態はこわれて正常状態に移り，内部の B は H に等しくなる（$|H| > H_c$ ならば $B = H$）．限界磁場 $H_c(T)$ を温度 T に対して描いたのが右図であって，この曲線は H - T 平面を超伝導状態 s と正常状態 n の二つの相に分ける．

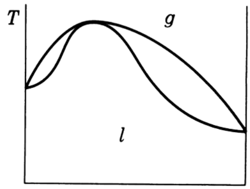


（ i ） $T < T_0$, $H \neq 0$ における s → n 転移の潜熱 Q を求めよ．（ ii ） Rutgers の式

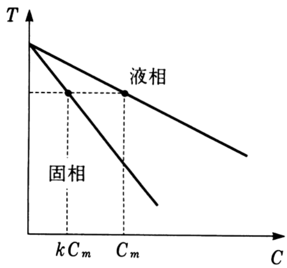
$$\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2_{T=T_0} = \frac{4\pi}{\bar{V}}\left(\frac{C_s - C_n}{T}\right)_{T=T_0}$$

を導け．ただし C_s, C_n はそれぞれ超伝導状態，正常状態でのモル比熱，$\bar{V}$ はモル体積である． （iii） また $H_c = H_0\{1 - (T/T_0)^2\}$ が成り立つとすれば，一般の温度における C_s と C_n の関係はどうなるか．これを図示せよ．



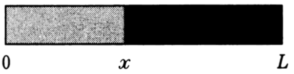


【37】 2 種の液体の混合物を蒸留するとき，ある一定の温度，一定の組成の点で溶液の組成と蒸気の組成とが一致する場合がある．これを**共沸** (azeoptropy) という．この場合，気相線，液相線は上図のようになり，この温度は，気相線，液相線の極大，もしくは極小になることを示せ．



【38】 ある物質 A に不純物 B が混ざっている．B の濃度 C が小さい範囲ではその相図は右図のように，液相線，固相線は直線で近似される．濃度 C_m の液相から析出する固相の B 濃度を C とすれば，$C/C_m = k$（= 定数）を**分離**

定数という．濃度 $C_m{}^0$ をもって溶融状態にある長さ L の棒が左端から冷やされて固化するとすれば，得られる固体棒の左端から x の場所の B の濃度 $C(x)$ は



$$C(x) = kC_m{}^0\left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1}$$

で与えられることを示せ．ただし，固体の中では原子の拡散は起こらないが，液体中では拡散が激しく，常に一様な濃度を保つと仮定する（帯域溶融法 zone melting の原理）．

【39】 ある種の高分子溶液では溶媒および溶質の化学ポテンシャルがほぼ次の式で与えられる：

$$\bar{G}_1 = \bar{G}_1{}^0(T, p) + RT\left\{\log \phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r}\right)(1 - \phi_1)\right\} + w(1 - \phi_1)^2$$

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2{}^0(T, p) + RT\{\log \phi_2 - (r - 1)(1 - \phi_2)\} + rw(1 - \phi_2)^2$$

ここで r は高分子の重合度であり，ϕ_i は容積分率

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 + rN_2}, \qquad \phi_2 = \frac{rN_2}{N_1 + rN_2}$$

である．ただし，ここに N_1 は溶媒分子の数，N_2 は溶質高分子の数であり，高分子を作る単量体の大きさは溶媒分子の大きさにほぼ等しいと仮定する．このとき

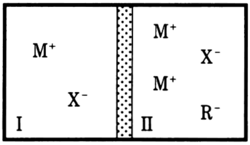
（i） 上の化学ポテンシャルは Gibbs - Duhem の関係を満たすことを示せ．

（ii） この溶液の混合エントロピーを理想溶液のそれと比較せよ．

(iii) この溶液の混合熱と濃度との関係をしらべよ．

(iv) この溶液の溶媒の蒸気圧および浸透圧と濃度との関係をしらべよ．

【40】 M^+ イオン，X^- イオンを透し，R^- イオンを透さない半透膜で仕切られた 2 室の一方 (I) に濃度 $x_1{}^0$ の M^+X^- 水溶液を，他方 (II) に濃度 $x_2{}^0$ の M^+R^- 水溶液を 1 l ずつ入れる．半透膜を透して M^+，X^- イオンの拡散が行われ，新しい平衡（Donnan の膜平衡）に達したとき，I, II における M^+X^- の濃度 x_1'，x_1'' は何ほどか．ただし M^+X^-，M^+R^- は完全に解離しているとするが，簡単のため溶液は十分希薄で，理想希薄溶液と見なしてよいと考える．

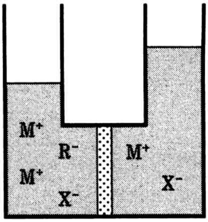


（ヒント： 溶液は常に電気的に中性でなければならない．）

【41】 前問の場合，半透膜の両側に電位差が生ずる．電気化学ポテンシャルを考えて，この電位差を与える式を導け．

【42】 R^- イオンを透さない半透膜をおき，その一方の側に M^+R^- 水溶液を入れて，浸透

圧を測定する．半透膜を透る電解質溶液 M^+X^- をこれに加えると，浸透圧の減少が観測された．この現象を説明せよ．ただし簡単のため，理想希薄溶液として論ぜよ．



【43】 右の表は HCl の水溶液の氷点降下 θ を種々の molality で測った結果である．これから浸透圧係数 g を求め，Debye-Hückel の極限法則 (4.56) による結果とを比較せよ．(例題［6］，［8］参照.) HCl の分子量は 18.016 g/mol，水溶液の蒸発熱は 1436 cal/mol，水の誘電率は 88.23 とする．

$10^3 m_2$ mol/kg	$10^2\theta$ deg	$10^3 m_2$ mol/kg	$10^2\theta$ deg
0.627	0.228	3.526	1.286
1.179	0.434	4.520	1.644
1.245	0.455	6.879	2.494
1.474	0.542	10.633	3.843
2.228	0.815		

【44】 n 型不純物半導体では，不純物原子（ドナー）D は，$D \rightleftarrows D^+ + e$ という反応で，イオン化し，伝導電子 e を生ずる．D, D^+ を含む結晶を理想的希薄固溶体と見なし，一方，伝導電子を希薄理想気体と見なして，伝導電子密度を与える公式を熱力学的に導け．

（注） 伝導電子は結晶中を自由に飛びまわるから，固体中にあっても一種の気体と見なされる．電子密度が小さいときには理想気体とみることはよい近似である（第 5 章参照）．

【45】 溶融した銀は，溶融した金の中に容易に溶けこんでいく．すなわち

$$Ag(l) \longrightarrow Ag(\text{in } Au(l))$$

この過程を可逆的に行わせるために，Wagner と Engelhardt は

$$Ag(l)|AgCl,\ KCl \text{ 混合 } |Ag_xAu_{1-x}(l)$$

という電池を作り，その起電力を測定した．Ag_xAu_{1-x}(liquid) を理想溶液とすれば，1360 K において $x = 0.5$ ではどれだけの起電力が期待されるか．表には五つの濃度についての実測値を示す．これから Ag の活動度を求めよ．

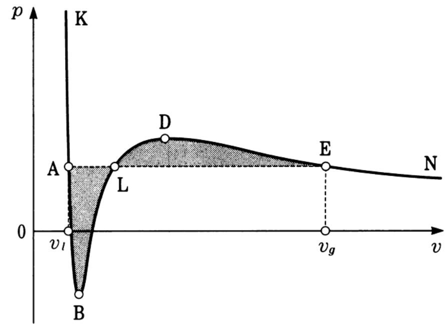
x	E V
0.846	0.021
0.716	0.045
0.602	0.074
0.471	0.114
0.263	0.198

【46】 Le Chatelier の原理は化学的平衡について次のように表現される．(i) 一定圧力のもとに温度を高めれば，化学的平衡は熱を吸収する方向にずれる．(ii) 一定温度で圧力を増せば化学平衡は全体の体積が減少する方向にずれる．以上を証明せよ．

〔C〕

【47】 van der Waals の状態方程式について，例題［1］で述べた Maxwell の規則を証

明せよ．ただし，図の BLD のような安定条件を満足しない領域を避ける準静過程により A および E の Gibbs 自由エネルギーを算出して議論せよ．



【48】 ある強磁性体がその Curie 温度以上の常磁性領域において，Curie-Weiss の法則

$$\chi_T = \frac{A}{T - T_c} \qquad (A \text{ は正の定数})$$

にしたがう磁化率をもつことが確かめられた．この強磁性体の Curie 温度における比熱のとび，Curie 温度以下の自発磁化を熱力学的に論ぜよ．

（ヒント： 自由エネルギー $F(M, T)$ が，$F(M, T) = F(0, T) + \alpha(T)M^2/2 + \beta(T)M^4/4! + \cdots$ という形に展開できるものとすれば，$\alpha(T_c) = 0$，$\beta(T_c) > 0$ となることに注意し，M^4 の項までをとって考えよ．）

【49】 水蒸気中でイオンを中心として水滴が凝結する現象を熱力学的に説明せよ．また Wilson chamber を急に膨張させたときに ion track が見えるのはなぜか．（ヒント： イオンの電荷によって水が分極してエネルギーが低くなることに注意．）

【50】 問題［39］に述べられているような高分子溶液で 2 相への分離が起こるのはどういう場合か．

問 題 解 答

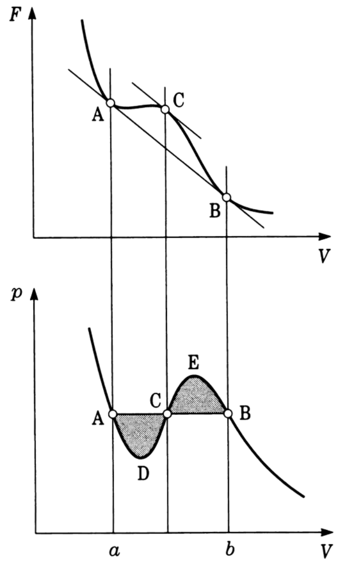
【1】（i） 2 相が平衡にあるための条件は，温度，圧力および 1 mol 当りの Gibbs 自由エネルギーが等しいことである［(4.1) ～ (4.3)］．そこで次の図のように，T を一定として等温線 (F - V) を描いたとする．$p = -(\partial F/\partial V)_T$ であるから，圧力はこの等温線に引いた接線の勾配で与えられる：

$$p = -\frac{\partial F_a}{\partial V_a} = -\frac{\partial F_b}{\partial V_b} \tag{1}$$

次に $G = F + pV$ であるから，$G_a = G_b$ の条件は

$$F_a + pV_a = F_b + pV_b \quad \text{あるいは} \quad p = -\frac{F_a - F_b}{V_a - V_b} \tag{2}$$

と書かれる．(1)，(2) は，温度 T における 2 相の平衡が a，b の 2 曲線に引いた共通接線の 2 接点で表される状態の間で成立することを示す．このときの圧力は共通接線の負の勾配で与えられる．



（ii） 右図に示したように F が a, b の間で連続的に定義されているものとすれば（これは仮定である），（2）は $-\int_a^b \frac{\partial F}{\partial V}dV = p(V_b - V_a)$ と書ける．上の仮定により，$p = -\partial F/\partial V$ も連続的に定義されているので，この条件は

$$\int_a^b p\,dV = p(V_b - V_a) \qquad (3)$$

すなわち右図で面積 ADCEBba = 面積 ABba，ゆえに面積 ADCA = 面積 CBEC を与える．これは Maxwell の規則にほかならない．

【2】 Clausius - Clapeyron の式 (4.4) によって評価する．$1\,\mathrm{cal/cm^3} = 4.18 \times 10^7/(13.6 \times 980) = 3.13 \times 10^3\,\mathrm{cmHg}$ であるから

$$\frac{dT_m}{dp} = \frac{T_m(v_l - v_s)}{q_m}$$
$$= \frac{273(-0.091)}{80} \times \frac{1}{3.13 \times 10^3}$$
$$= -0.99 \times 10^{-4}\,\mathrm{deg/(cmHg)}$$

【3】 Clausius - Clapeyron の式 (4.4) によって評価する：$\frac{dp}{dT} = \frac{q}{T(v_g - v_l)}$．水蒸気の比容 v_g は水の比容 v_l に比べて極めて大きいから，$v_g - v_l \approx v_g$ として，これを理想気体の状態方程式から見積る．$v_g = RT/(pM_{H_2O}) = 1.987 \times (373/(760 \times 18.02) = 5.41 \times 10^{-2}\mathrm{cal/(mmHg\ g)}$．（この値 $1699\,\mathrm{cm^3/g}$ に対して実測値は 1672 である．）したがって，問題の数値によって

$$q = 27.12 \times 373 \times 5.41 \times 10^{-2} = 547\,\mathrm{cal/g}$$

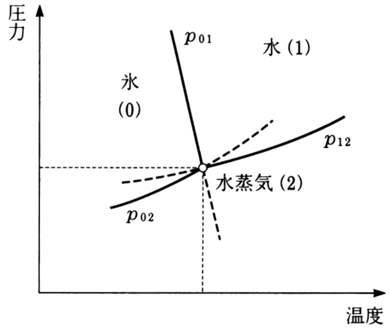
実測値は 539.032 が信頼すべきものとされている．v_g の実測値を用いて評価してみよ．

【4】 Clapeyron の式 (4.4) を固相と気相，液相と気相の間にあてはめると $(dp/dT)_{s-g} = (S_g - S_s)/(V_g - V_s)$, $(dp/dT)_{l-g} = (S_g - S_l)/(V_g - V_l)$ が得られるから，$V_g \gg V_s$, V_l であり，かつ $S_g > S_l > S_s$ であるから

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{s-g} \cong \frac{S_g - S_s}{V_g} > \frac{S_g - S_l}{V_g} \cong \left(\frac{dp}{dT}\right)_{l-g}$$

【5】 氷を 0，水を 1，水蒸気を 2 という添字で表す．各相の間の平衡圧力 p_{01}, p_{12}, p_{02} を温度の関数として p - T 面上に描いたときの交点が 3 重点である．これらの平衡圧曲線の傾斜は Clausius - Clapeyron の式 (4.4) で与えられる．水と氷の平衡曲線 p_{01} は，(0 °C, 760 mmHg) を通り，傾斜は

$$\frac{dp_{01}}{dT} = \frac{q_{01}}{T_0(v_0 - v_1)}$$
$$= -\frac{80}{273 \cdot (1.091 - 1)}\,\mathrm{cal/(deg\ cm^3)} \qquad (1)$$

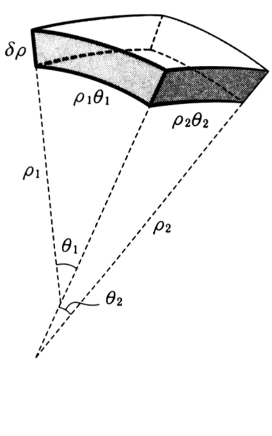


である．一方，水と水蒸気の平衡曲線は(0 °C, 4.58 mmHg)を通るがその傾斜は（1）に比べてずっと小さい（$q_{12} = 600$ cal は（1）の場合の 8 倍弱ほどであるが，0 °C，4.58 mmHg での水蒸気の比容 v_2 は v_0，v_1 の 10^5 倍ほどもある)．ゆえに p_{12} の曲線はほぼ水平な直線とみられる．p_{01} がこれに交わる温度は平衡圧の 760 mmHg から 4.58 mmHg への減少 $-\Delta p_{01}$ に対応する温度変化 ΔT で決まる．（1）を換算すれば $\dfrac{dT}{dp_{01}} = -0.0075$ deg/atm となる．したがって，ほぼ 1 気圧の $-\Delta p_{01}$ に対して $\Delta T \cong 0.0075$．3 重点の温度はほぼ 0.0075 °Cである（圧力はほぼ 4.58 mmHg)．

（注）信頼すべき値は 0.0098 °C，4.579 mmHg．上図は p_{01}，p_{12}，p_{02} の曲線を示す．破線の部分は真の安定な平衡ではなく準安定な平衡として実現される．問題にいう 0 °C，4.58 mmHg での水と水蒸気の平衡はそのような状態である．

【6】 Clapeyron の式 (4.4) は気化の潜熱を L とすれば，$dp/dT = L/\{T(V_g - V_l)\}$ と書かれる．さて，(a)により $V_g \gg V_l$ であるので分母の V_l を落とし，さらに蒸気を理想気体として近似することにすれば，$V_g = RT/p$．したがって，$dp/p = (L/[RT^2])dT$．そこで (b) の仮定のもとに積分すれば $p \propto \exp(-L/RT)$ を得る．

【7】 (4.8) に基づいて議論しよう．全体積一定 ($dV' = -dV''$)，全エントロピー一定 ($dS = 0$) および各相の粒子数が一定 ($dN' = dN'' = 0$) の仮想変化に際して $dU \geqq 0$ が平衡条件である．一次変化のみ考えると $dU = (-p' + p'')dV' + \gamma\, d\sigma = 0$．ゆえに $\Delta p = p' - p'' = \gamma \dfrac{d\sigma}{dV'}$．



図のように，境界面の曲率線に沿って微小な「矩形」を考えよう．各辺を張る微小頂角を θ_1，θ_2 とすれば，矩形の面積は $\rho_1\rho_2\theta_1\theta_2$ である．半径方向に $\delta\rho$ だけ面が移動したとすると，

$$\text{体積変化} = dV' = \rho_1\rho_2\theta_1\theta_2 \times \delta\rho$$

また，

$$\begin{aligned}\text{面積変化} = d\sigma &= (\rho_1 + \delta\rho)(\rho_2 + \delta\rho)\theta_1\theta_2 - \rho_1\rho_2\theta_1\theta_2 \\ &= (\rho_1 + \rho_2)\delta\rho\, \theta_1\theta_2\end{aligned}$$

ゆえに

$$\frac{d\sigma}{dV'} = \frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}$$

したがって圧力差は

$$\Delta p = \gamma\left(\frac{1}{\rho_1}+\frac{1}{\rho_2}\right)=\frac{2\gamma}{\rho}$$

で与えられる．$1/\rho$ は平均曲率である．(4.9) はこの特別の場合に当る．

【8】 例題［3］により表面エントロピーは $S_\sigma = -\sigma d\gamma/dT$ で与えられる．境界面が等温準静的に σ_1 から σ_2 まで膨張したとすれば，供給すべき熱量は $Q = T\{S_\sigma(T, \sigma_2) - S_\sigma(T, \sigma_1)\}$ である．これに上の表式を代入して $Q = -T\dfrac{d\gamma}{dT}(\sigma_2-\sigma_1)$．次に準静的断熱膨張に際してはエントロピーが一定 $dS_\sigma = 0$．S_σ の表式を用いると，$\sigma\dfrac{d^2\gamma}{dT^2}dT + \dfrac{d\gamma}{dT}d\sigma = 0$，あるいは

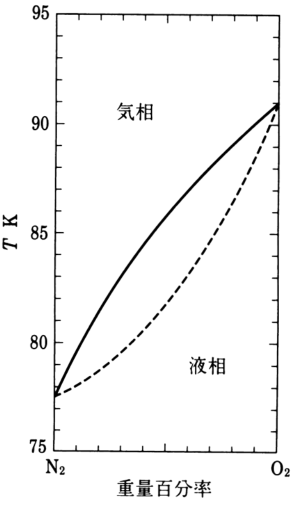
$$\frac{d\sigma}{\sigma}+\frac{d(d\gamma/dT)}{d\gamma/dT}=0, \qquad \therefore \quad \sigma\frac{d\gamma}{dT}=\text{const.}$$

が断熱変化の条件となる．σ_1 のときの温度を T_1，σ_2 のときのものを T_2 とすれば，T_2 は次式を解いて得られる．

$$\sigma_1\frac{d\gamma(T_1)}{dT_1}=\sigma_2\frac{d\gamma(T_2)}{dT_2}$$

【9】（i） A 点で現れる溶液の組成は，この点から x_2 軸に平行に引いた直線が点線と交わる点 A′ の x_2 座標である．（ii） 同様 C 点の気相の組成は C′ の x_2 座標で与えられる．(iii) 一般にその中間，たとえば B 点では，液相の組成は B′，気相のそれは B″ の x_2 座標で表される．気相と液相のモル数の比は B′B : B″B で与えられる．これは次のように考えればわかる．気相と液相のモル数をそれぞれ N_g，N_l $(N_g + N_l = N_1 + N_2)$ と書けば，$N_g x_2{}^g + N_l x_2{}^l = N_2$．ただし $x_2{}^g$ と $x_2{}^l$ とはそれぞれ気相と液相のモル分率であって，B″ および B′ の x_2 座標である．これを総モル数で割った式：$x_g x_2{}^g + x_l x_2{}^l = x_2 \equiv x_2(x_g + x_l)$ から $x_g/x_l = x_g/(1-x_g) = (x_2{}^l - x_2)/(x_2 - x_2{}^g) = $ B′B : B″B.

（注） この場合，液相は常に均一である（固相の析出の場合はそうではない）．なお参考のために右図に N_2 と O_2 との場合を示す．



【10】 n_1，n_2 の関数 $J(n_1, n_2)$ は仮定により容量性である．すなわち

$$J(\lambda n_1, \lambda n_2) = \lambda J(n_1, n_2) \qquad (1)$$

を満たす．これを λ で微分して $\lambda = 1$ とおくと，

$$J(n_1, n_2) = n_1(\partial J/\partial n_1) + n_2(\partial J/\partial n_2) = n_1 J_1 + n_2 J_2 \qquad (2)$$

を得る．したがって $J/(n_1+n_2) = (1-x_2)J_1 + x_2 J_2$ $(x_2 = n_2/(n_1+n_2))$ であるが，

$$\frac{d}{dx_2}\frac{J}{(n_1+n_2)} = J_2 - J_1 + (1-x_2)\frac{\partial J_1}{\partial x_2} + x_2\frac{\partial J_2}{\partial x_2} = J_2 - J_1 \qquad (3)$$

(∵　$dJ \equiv dn_1(\partial J/\partial n_1) + dn_2(\partial J/\partial n_2) = J_1\,dn_1 + J_2\,dn_2$，一方，（2）から
$dJ = J_1\,dn_1 + J_2\,dn_2 + n_1\,dJ_1 + n_2\,dJ_2$．この二式から $n_1\,dJ_1 + n_2\,dJ_2 = 0$（Gibbs‐Duhem の関係），したがって（3）の第2式のあとの2項は消える)．接線 QPR の方程式は P 点の座標を x_2' として $y = (1 - x_2')J_1 + x_2'J_2 + (J_2 - J_1)(x_2 - x_2') = J_1 + (J_2 - J_1)x_2$ となる．Q 点では $x_2 = 0$，∴　$\mathrm{OQ} = J_1$，R では $x_2 = 1$，∴　$\mathrm{O'R} = J_2$．

【11】　Gibbs‐Duhem の関係 (3.12) は p，T を一定とすれば

$$\sum n_j\,d\bar{G}_j = 0 \qquad (1)$$

$p_j = p\cdot n_j/\sum n_i$ から

$$d\log p_j = \frac{\delta n_j}{n_j} - \frac{\sum \delta n_i}{\sum n_i}$$

$$\therefore\quad \sum_j n_j\,d\log p_j = \sum_j \delta n_j - \sum_j n_j\cdot\sum_i \delta n_i\Big/\sum_i n_i = \sum_j \delta n_j - \sum_i \delta n_i = 0$$

が知れるから，(4.21)を（1）に入れると題意のように $\sum n_j d\log \nu_j = 0$ を得る．

【12】　温度，圧力一定のときの Gibbs‐Duhem の関係 (3.12) を用いる：

$$x_1\,d\bar{G}_1 + x_2\,d\bar{G}_2 = 0 \qquad (x_1 + x_2 = 1)$$

これに問題の $\bar{G}_1$ の表式を入れると，$d\bar{G}_1 = RT\,dx_1/x_1 = -RT\,dx_2/x_1$ となるから，

$$d\bar{G}_2 = RT\,dx_2/x_2$$

が得られる．これを積分すれば $\bar{G}_2 = \bar{G}_2{}^*(T, p) + RT\log x_2$ となる．

【13】　溶液における溶媒1，溶質2の化学ポテンシャル（1 mol 当り）をそれぞれ $\bar{G}_1$，$\bar{G}_2$ とすれば，T，p 一定とした Gibbs‐Duhem の関係 (3.12) は

$$x_1\,d\bar{G}_1 + x_2\,d\bar{G}_2 = 0 \qquad (1)$$

であるが，これに (4.25) を入れると，1，2の蒸気圧 p_1，p_2 の関係として

$$x_1\,d\log p_1 + x_2\,d\log p_2 = x_1\,dp_1/p_1 + x_2\,dp_2/p_2 = 0 \qquad (2)$$

が得られる．* Raoult の法則により，$dp_1/p_1 = dx_1/x_1$，また $x_1 + x_2 = 1$ から $dx_1 = -dx_2$，したがって（2）は

$$dp_2/p_2 = dx_2/x_2 \qquad (x_2 \sim 0\text{ の範囲で}) \qquad (3)$$

を与える．これを積分すれば，k_2 をある定数として

$$p_2 = k_2 x_2 \qquad (4)$$

を得る（Henry の法則）．これを (4.25) に入れると

$$\bar{G}_2 = \bar{G}_2{}^0(T, p_2{}^0) + RT\log(k_2x_2/p_2{}^0) = \phi_2{}^0(T) + RT\log x_2 \qquad (5)$$

ここに $\phi_2{}^0(T) = \bar{G}_2{}^0 + RT\log(k_2/p_2{}^0)$ は温度のある関数である．

(注)　全圧力 p を一定とすれば（1），（2）が使える．全圧力 p が分圧 p_1，p_2 の和 ($p = p_1 + p_2$) である場合には p 一定の条件は厳密には成り立たず，（2）の代りに

$$x_1\,d\log p_1 + x_2\,d\log p_2 = \bar{V}\,dp/RT \qquad (6)$$

としなければならない．ここに $\bar{V}$ は溶液 1 mol の体積である．しかし右辺は普通左辺に対して小さいので無視できる．たとえば p の変化 Δp の範囲を 1 atm，$\bar{V}$ を0.1 l，$T = 300\,\mathrm{K}$ とすると，$\bar{V}\,\Delta p/RT \fallingdotseq 100 \times 1/(82 \times 300) \fallingdotseq 0.004$，これは左辺の変化の大さに比べてま

*　蒸気圧に関するこの関係を **Duhem – Margules の関係**という．

ず 1/100 程度以下である．

【14】 前問の注により，そこの（6）の右辺を無視すれば，濃度変化に対する蒸気圧変化の関係として

$$\frac{x_1}{p_1}\frac{\partial p_1}{\partial x_1}=\frac{x_2}{p_2}\frac{\partial p_2}{\partial x_2} \qquad (1)$$

を得る．与えられた濃度 $(x_1 > x_2)$ において蒸気圧曲線の接線の傾きは $\alpha_i = \partial p_i/\partial x_i$，原点とその点とを結ぶ直線の傾きは $\beta_i = p_i/x_i$，ゆえに（1）により $\alpha_1/\beta_1 = \alpha_2/\beta_2$（i）．特に $\alpha_1 = \beta_1$ ならば $\alpha_2 = \beta_2$（ii）．

（注）（1）の条件は蒸気圧曲線が満たすべき関係で，これが満たされていないことは，測定の不正確さを示す．

【15】 Gibbs の自由エネルギーは，(4.34) により，

$$G=\sum n_i\bar{G}_i = n_1\,\bar{G}_1{}^0(T,p)+n_2\,\bar{G}_2{}^0(T,p)+RT\,(n_1\log x_1+n_2\log x_2)$$

で与えられる．（i）したがって体積は $V=(\partial G/\partial p)_{T,n}$ を計算してみると

$$V=\sum n_i\,(\partial\bar{G}_i/\partial p)_{T,n}=n_1\,\bar{V}_1{}^0+n_2\,\bar{V}_2{}^0$$

となって変化がない．(iii) 次にエントロピーは $S=-(\partial G/\partial T)_{p,n}$ から

$$S=n_1\bar{S}_1{}^0+n_2\bar{S}_2{}^0-R\,(n_1\log x_1+n_2\log x_2)$$

となって，混合のエントロピーだけ増加している．(ii) したがってエンタルピー $H=G+TS$ は

$$H=n_1\bar{H}_1{}^0+n_2\bar{H}_2{}^0$$

$(\bar{H}_i{}^0=\bar{G}_i{}^0+T\bar{S}_i{}^0)$ となって変化がない．これは混合に際して熱の発生，吸収がないことを示す．その上さらに（i）によって仕事の出入りがないから，内部エネルギーに変化はない．実際

$$\begin{aligned}U&=H-pV\\&=n_1\bar{U}_1{}^0+n_2\bar{U}_2{}^0\end{aligned}$$

$(\bar{U}_i{}^0=\bar{H}_i{}^0-p\bar{V}_i{}^0)$ になっている．

【16】 (4.27) と (4.34) とからただちに (4.36)：$p_j = x_j p_j{}^0$ が得られるが，理想気体の化学ポテンシャル (4.16) と理想溶液のそれ (4.34) からていねいに出してみよう．
$\bar{G}_{j\ \mathrm{liq}}=\bar{G}_{j\ \mathrm{gas}}$ は

$$\bar{G}_j{}^0{}_{\mathrm{liq}}(T,p)+RT\log x_1=\bar{G}_j{}^0{}_{\mathrm{gas}}(T)+RT\log p_j$$

と書かれる．また純粋な場合の蒸気圧 $p_j{}^0$ は

$$\bar{G}_j{}^0{}_{\mathrm{liq}}(T,p_j{}^0)=\bar{G}_j{}^0{}_{\mathrm{gas}}(T)+RT\log p_j{}^0$$

で決まる．したがって

$$p_j/p_j{}^0=x_j\exp\{[\bar{G}_j{}^0{}_{\mathrm{liq}}(T,p)-\bar{G}_j{}^0{}_{\mathrm{liq}}(T,p_j{}^0)]/RT\}$$

右辺の指数関数の｛　　｝の中は，$p_j{}^0$ の周りに展開することによって

$$\begin{aligned}\Delta\bar{G}_j/RT&\cong(\partial\bar{G}_j{}^0{}_{\mathrm{liq}}/\partial p)(p-p_j{}^0)/RT=\bar{V}_j{}^0{}_{\mathrm{liq}}(p-p_j{}^0)/RT\\&=\frac{\bar{V}_j{}^0{}_{\mathrm{liq}}}{\bar{V}_j{}^0{}_{\mathrm{gas}}}\frac{p-p_j{}^0}{p_j{}^0}\ll 1\end{aligned}$$

ゆえに十分な近似で $p_j = x_j p_j{}^0$ が成り立つ．

【17】 溶媒1だけを透す半透壁が溶液(1 + 2)と純溶媒を隔てている場合，溶媒についての平衡条件は $\bar{G}_1(p', x_2) = \bar{G}_1{}^0(p'')$ である（x_2 は溶質のモル分率）．理想溶液として (4.34) を用いれば $\bar{G}_1{}^0(T, p') + RT\log(1 - x_2) = \bar{G}_1{}^0(T, p'')$．ここで $p' = p'' + \pi$ とおき，π が小さいとして $\bar{G}_1{}^0(T, p') - \bar{G}_1{}^0(T, p'') \cong \pi\, \partial\bar{G}_1{}^0/\partial p = \pi\bar{V}_1$ と近似すれば，浸透圧 π として

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1}\log(1 - x_2) \qquad (1)$$

を得る．ここに $\bar{V}_1$ は純溶媒のモル体積である．

（注） 特に $x_2 \ll 1$ ならば $\pi\bar{V}_1 = RTx_2$．これは理想気体の状態式によく似ている．

【18】 溶媒の蒸気圧 p_1 は Raoult の法則 $p_1(T) = p_1{}^0(T)\,x_1$ で与えられる．また，この場合 Henry の法則が成り立ち（問題［13］参照），溶質の蒸気圧は $p_2 = k(T)x_2$ で与えられる．沸点 T_b を定める条件は

$$p = p_1 + p_2 = p_0 \quad \text{すなわち} \quad p_1{}^0(T_b)\,x_1 + k(T_b)\,x_2 = p_0 \qquad (1)$$

純溶媒については

$$p_1{}^0(T_b{}^0) = p_0 \qquad (2)$$

$x_1 = 1 - x_2$，$(x_2 \ll 1)$，$T_b = T_b{}^0 + \Delta T$ とおき，x_2，ΔT を小さいとして（1）の各項を展開し x_2，ΔT について1次の項まで残すと，

$$p_1{}^0(T_b{}^0) - p_1{}^0(T_b{}^0)\,x_2 + \frac{\partial p_1{}^0}{\partial T}\Delta T + k(T_b{}^0)\,x_2 = p_0$$

これから（2）を差引き，Clausius - Clapeyron の式

$$\frac{\partial p_1{}^0}{\partial T} = \frac{\bar{L}}{T_b{}^0(\bar{V}_g - \bar{V}_l)} \cong \frac{\bar{L}}{T_b{}^0\bar{V}_g} = \frac{p_1{}^0\bar{L}}{R(T_b{}^0)^2}$$

を用いると，

$$\frac{\Delta T}{T_b{}^0} = \frac{RT_b{}^0}{\bar{L}}\left(1 - \frac{k}{p_1{}^0}\right)x_2 \qquad (3)$$

(別に (4.30 a)，(4.30 b) を用い，例題［6］にならって考えてみよ)．

（注） $k = 0$ ならば（溶質が不揮発性である場合には）$\Delta T/(T_b{}^0x_2)$ は溶媒の性質だけで決まる．周知のようにこれは分子量の決定に利用できる．

【19】 溶液および結晶を理想的希薄混合状態とするから，溶媒の化学ポテンシャルは (4.30 a) で与えられる．$x_1 = 1 - x_2$，$x_1' = 1 - x_2'$，$x_2 \ll 1$，$x_2' \ll 1$ として $\log x_1 \cong -x_2$，$\log x_1' = -x_2'$ で近似する．溶媒に対する平衡条件は

$$\bar{G}_{1l}(T, x_2) = \bar{G}_{1s}(T, x_2'), \qquad \therefore\ \bar{G}_{1l}{}^0(T) - RTx_2 = G_{1s}{}^0(T) - RTx_2' \qquad (1)$$

$\bar{G}_{1l}{}^0$，$\bar{G}_{1s}{}^0$ はそれぞれ溶媒の純粋液体または固体における化学ポテンシャルである．題意により，$x_2' = kx_2$．ゆえに（1）から固相の析出温度(氷点) T_f を定める条件として

$$\bar{G}_{1l}{}^0(T_f) - \bar{G}_{1s}{}^0(T_f) = RT_f(1 - k)\,x_2 \qquad (2)$$

純粋溶媒の氷点は

$$\bar{G}_{1l}{}^0(T_f{}^0) - \bar{G}_{1s}{}^0(T_f{}^0) = 0 \qquad (3)$$

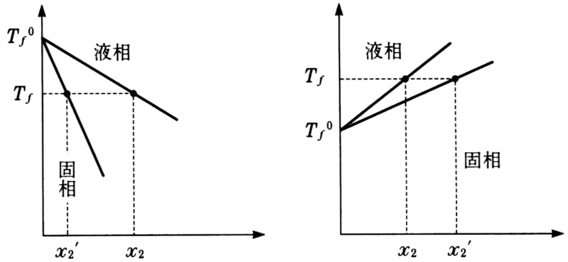
$T_f - T_f{}^0$ が小さいとして $G(T_f) = G(T_f{}^0) - (T_f - T_f{}^0)S(T_f{}^0)$ とおき，（2）から（3）を差引き $\Delta T_f \equiv T_f - T_f{}^0$，$x_2$ の1次の項までをとれば

$$\Delta T_f\{-\bar{S}_{1l}{}^0(T_f{}^0) + \bar{S}_{1s}{}^0(T_f{}^0)\} = RT_f{}^0(1 - k)x_2$$

$T_f{}^0(\bar{S}_{1l}{}^0 - \bar{S}_{1s}{}^0) = \bar{L}_1 =$ 溶媒の融解熱 を用い，

$$\frac{\Delta T_f}{T_f{}^0} = -\frac{RT_f{}^0}{\bar{L}_1}(1-k)\,x_2 \qquad (4)$$

（注）　$k<1$ ならば氷点降下，$k>1$（溶質が液相よりも固相中に入りやすい場合）ならば氷点上昇となることに注意．この様子を相図として描けば図のようになる．



(a) $k>1$　　　　(b) $k<1$

希薄溶液の氷点の変化

【20】　仮定により液相における各成分の化学ポテンシャルは，(4.34) で与えられる．液相のモル分率を x_{1l}，x_{2l} とすれば，圧力一定のもとでの純固相 1 と液相または純固相 2 と液相の平衡条件は

$$\bar{G}_{1l}{}^0 + RT\log x_{1l} = \bar{G}_{1s}{}^0, \qquad \bar{G}_{2l}{}^0 + RT\log x_{2l} = \bar{G}_{2s}{}^0 \qquad (1)$$

で与えられる．ここに $\bar{G}_{il}{}^0$，$\bar{G}_{is}{}^0$ は純粋成分 i の液相または固相での化学ポテンシャルである．(1) は次のように書き直される：

$$x_{1l} = e^{\lambda_1}, \qquad x_{2l} = e^{\lambda_2} \qquad (2)$$

ただし，

$$\lambda_i = \frac{\bar{G}_{is}{}^0 - \bar{G}_{il}{}^0}{RT} = -\int_{T_i}^{T}\frac{\bar{H}_{is}{}^0 - \bar{H}_{il}{}^0}{RT^2}\,dT = \int_{T_i}^{T}\frac{L_i}{RT^2}\,dT \qquad (3)$$

$$= \frac{L_i}{RT_i}\left(1-\frac{T_i}{T}\right) = \alpha_i\left(1-\frac{T_i}{T}\right) \qquad (4)$$

ここに $\partial(G/T)/\partial(1/T) = -H$ を用いた．($T = T_i$ では $\lambda_i = 0$ であることに注意.)
$L_i = \bar{H}_{il}{}^0 - \bar{H}_{is}{}^0$ は温度 T での純固相 i の融解熱であるが，仮定によりこれを T によらないとして積分し (4) の最後の式を得た．$\alpha_i = L_i/RT_i$ は融解のエントロピー $\Delta S_i = L_i/T_i$ を R を単位として表したものである．(3) を用いれば (2) は

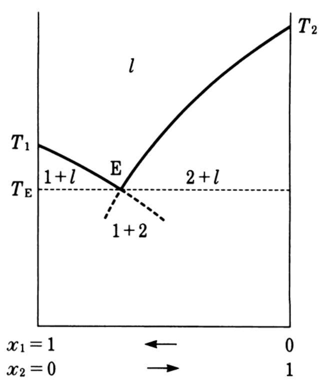
$$x_{1l} = \exp\left\{\alpha_1\left(1-\frac{T_1}{T}\right)\right\} \qquad (5\,\mathrm{a})$$

$$x_{2l} = \exp\left\{\alpha_2\left(1-\frac{T_2}{T}\right)\right\} \qquad (5\,\mathrm{b})$$

このおのおのは液相線を与える．両者が交わる点 E が共融点である．その温度 T_{E} は

$$\exp\left\{\alpha_1\left(1-\frac{T_1}{T_{\mathrm{E}}}\right)\right\} + \exp\left\{\alpha_2\left(1-\frac{T_2}{T_{\mathrm{E}}}\right)\right\} = 1 \qquad (6)$$

で定まり，それに対する成分比は (5 a)，(5 b) に求め



られた T_E を入れて定まる．(5 a) は $x_{1l}=1$ から E までの範囲，(5 b) は $x_{2l}=1$ から E までの範囲の液相線を与える．

【21】 (i) 液相，固相をそれぞれ添字 l，s で示す． (4.34) を用い，平衡条件は

$$\left.\begin{array}{l}\bar{G}_{1l}{}^0 + RT\log x_{1l} = \bar{G}_{1s}{}^0 + RT\log x_{1s}\\ \bar{G}_{2l}{}^0 + RT\log x_{2l} = \bar{G}_{2s}{}^0 + RT\log x_{2s}\end{array}\right\} \qquad (1)$$

問題 [20] の解の (2) 式で定義された λ_1，λ_2 を用い，(1) を書き直すと

$$\frac{x_{1l}}{x_{1s}} = e^{\lambda_1}, \qquad \frac{x_{2l}}{x_{2s}} = e^{\lambda_2} \qquad (2)$$

ところで

$$x_{1l} + x_{2l} = 1, \qquad x_{1s} + x_{2s} = 1 \qquad (3)$$

により，(2) から

$$x_{1l}e^{-\lambda_1} + x_{2l}e^{-\lambda_2} = 1, \qquad x_{1s}e^{\lambda_1} + x_{2s}e^{\lambda_2} = 1$$

$$\therefore \quad x_{2l} = (1 - e^{-\lambda_1})/(e^{-\lambda_2} - e^{-\lambda_1}) \qquad (4)$$

$$x_{2s} = (e^{\lambda_1} - 1)/(e^{\lambda_1} - e^{\lambda_2}) \qquad (5)$$

が得られる．(4) は液相線，(5) は固相線の方程式である．

(**ii**) 仮定 (b) により λ_i は問題 [20] の解の (4) のようになる．さらに仮定 (a) により $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha$ として

$$\lambda_i = \alpha(1 - T_i/T) \qquad (6)$$

仮定 (c) により，$\lambda_i \ll 1$．(4)，(5) を λ_1，λ_2 について展開すると

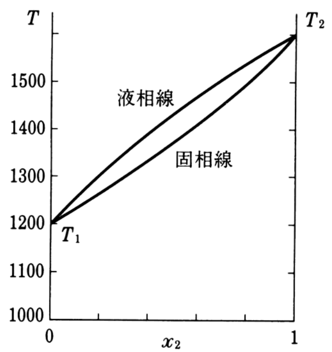
$$x_{2l} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2}\left\{1 + \frac{\lambda_2}{2} + \frac{\lambda_2}{12}(\lambda_1 + \lambda_2) + \cdots\right\} \qquad (7)$$

$$x_{2s} = \frac{\lambda_1}{\lambda_1 - \lambda_2}\left\{1 - \frac{\lambda_2}{2} + \frac{\lambda_2}{12}(\lambda_1 + \lambda_2) + \cdots\right\} \qquad (8)$$

を得る．(6) を入れると，

$$x_{2l} = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} - \frac{1}{2}\frac{(T_2 - T)(T - T_1)}{T(T_2 - T_1)} + \cdots \qquad (9)$$

$$x_{2s} = \frac{T - T_1}{T_2 - T_1} + \frac{1}{2}\frac{(T_2 - T)(T - T_1)}{T(T_2 - T_1)} + \cdots \qquad (10)$$



混じりやすい AB 合金の相図の計算例

$T_1 < T_2$ とすれば $T_1 \leqq T \leqq T_2$，$x_{2l} < x_{2s}$．図は $T_1 = 1200\,\mathrm{K}$，$T_2 = 1600\,\mathrm{K}$，$\alpha = 1$ として (9)，(10) によって計算した例で，159 頁の Cu - Ni 合金の図とよく似た形である．

【22】 理想気体 A，B，… の n_A，n_B，… mol ずつが体積 V の箱の中にあり，温度 T に保たれている場合の Helmholtz 自由エネルギーを $F(V, T, n_A, n_B, \cdots)$ とする．n_A，n_B，… の変化を (4.60) のようにとると，反応の進み λ についての平衡条件は

$$\left(\frac{\partial F}{\partial \lambda}\right)_{V,T} = 0$$

$$\therefore \quad \sum_{j=A,B,\cdots}\left(\frac{\partial F}{\partial n_j}\right)_{V,T}\delta n_j=\left(\sum_{j=A,B,\cdots}\nu_j\bar{G}_j\right)\cdot\delta\lambda=0, \qquad \therefore \quad \sum \nu_j\bar{G}_j=0 \qquad (1)$$

これは (4.63) と同じことである．ただ，化学ポテンシャル $\bar{G}_j$ を，分圧 p_j の代りに濃度 n_j/V を用いて表せば，(4.16)′ は

$$\bar{G}_j=\bar{\bar{G}}_j{}^0(T)+RT\log(n_jRT/V)$$

と書かれるから，(1) から

$$\prod_{j=A,B,\cdots}\left(\frac{n_j}{V}\right)^{\nu_j}=(RT)^{-\Sigma\nu_j}\exp\left[-\frac{\sum\nu_j\bar{\bar{G}}_j{}^0(T)}{RT}\right]\equiv K_c(T) \qquad (2)$$

が得られる．$\nu_A=-a$，…，$\nu_L=l$，… とおけば (2) は与えられた形の式である．

(注) この $K_c(T)$ と (4.65) で $f_A=\cdots=1$ とした

$$K_p=\prod p_j{}^{\nu_j}\equiv K_p(T) \qquad (3)$$

とは

$$K_p(T)=(RT)^{\Sigma\nu_j}K_c \qquad (4)$$

なる関係にある．(2)，(3) は**反応定温式** (reaction isotherm) とよばれる．

【23】 (4.65) により

$$\log K_p=-\frac{\Delta\bar{\bar{G}}}{RT}=-\frac{1}{RT}\sum\nu_j\,\bar{\bar{G}}_j{}^0(T)$$

したがって

$$\frac{d\log K_p}{dT}=-\frac{d}{dT}\frac{\Delta\bar{\bar{G}}}{RT}=\frac{\Delta\bar{\bar{H}}}{RT^2}$$

ここに $\Delta\bar{\bar{H}}=\sum\nu_j\bar{\bar{H}}_j{}^0$ は反応の標準エンタルピー (4.64 b) である．

次に問題 [22] の (2) により

$$\log K_c=-\frac{1}{RT}\sum\nu_j\left(\bar{\bar{G}}_j{}^0+RT\log[RT]\right)$$

したがって

$$\frac{d\log K_c}{dT}=\frac{1}{RT^2}\sum\nu_j\bar{\bar{H}}_j{}^0-\frac{\sum\nu_j}{T}=\frac{1}{RT^2}\sum\nu_j\left(\bar{\bar{H}}_j{}^0-RT\right)$$

温度 T，標準圧力において 1 mol につき，$p_j{}^0\bar{\bar{V}}_j{}^0=RT$ であるから $\bar{H}_j{}^0-RT=\bar{U}_j{}^0$．したがって，右辺の分子は $\Delta\bar{\bar{U}}\equiv\sum\nu_j\bar{\bar{U}}_j{}^0$，すなわち反応の標準内部エネルギーに等しい．

【24】 状態方程式 (1.14) から，

$$[A]+[A_2]=\frac{p}{RT}=\frac{1.013\times10^6}{8.31\times10^7\cdot(273+18)}=4.19\times10^{-5}\,\mathrm{mol/cm^3}$$

これと K の式から $[A_2]$ を消去すれば，$[A]^2=(4.19\times10^{-5}-[A])\times1.70\times10^{-4}$，

$$\therefore \quad [A]=3.5\times10^{-5}\,\mathrm{mol/cm^3}$$

したがって解離度は

$$\frac{[A]}{[A]+2[A_2]}=\frac{3.5}{2\times4.2-3.5}=0.71$$

第二段には前問の反応定容式 $d\log K_c/dT=\Delta\bar{\bar{U}}/RT^2$ を使う：

$$\frac{d\log K_c}{dT}=\frac{5.0\times10^4\cdot4.2\times10^7}{8.3\times10^7\cdot(273+18)^2}=0.30$$

$$\therefore \quad \log\frac{K(19\,^\circ\mathrm{C})}{K(18\,^\circ\mathrm{C})} = 0.30\,, \qquad \text{したがって} \quad K(19\,^\circ\mathrm{C}) = 1.35\,K(18\,^\circ\mathrm{C})$$

以下前の計算と平行に $[\mathrm{A}]^2 = (4.18\times10^{-5} - [\mathrm{A}])\times 1.35\times 1.70\times 10^{-4}$,

$$\therefore \quad [\mathrm{A}] = 3.6\times10^{-5}\,\mathrm{mol/cm^3}\,, \qquad \text{したがって} \quad \frac{[\mathrm{A}]}{[\mathrm{A}]+2\,[\mathrm{A_2}]} = 0.75$$

【25】 問題は $A_2(\mathrm{gas}) \rightleftarrows 2A(\mathrm{in\ C})$ という反応の平衡を定めることであるから，$\bar{G}_{A_2(\mathrm{gas})} = 2\bar{G}_{A(C)}$ が条件である．いま，p_{A_2} と A(C) の濃度（モル分率）x_A との関係だけを問題にすれば，(4.14)′，(4.34) により

$$\log p_{A_2} = 2\log x_A + f(T)$$

(f は温度のある関数)．したがって $x_A \propto {p_{A_2}}^{1/2}$.

【26】 化学反応 $CaCO_3(c) \rightleftarrows CaO(c) + CO_2(g)$ の平衡条件

$$\bar{G}_{CaCO_3(c)} = \bar{G}_{CaO(c)} + \bar{G}_{CO_2(g)}$$

は，固体 $CaCO_3$，CaO の化学ポテンシャルに対しては圧力変化を無視するとき，(4.14)′ により次の形に書ける：

$$RT\log p_{CO_2} = \bar{G}^0{}_{CaCO_3} - \bar{G}^0{}_{CaO} - \bar{G}^0{}_{CO_2(g)} = -\varDelta\bar{G}$$

$$\therefore \quad \frac{d\log p_{CO_2}}{dT} = -\frac{d}{dT}\left(\frac{\varDelta\bar{G}}{RT}\right) = \frac{\varDelta\bar{H}_T}{RT^2}$$

ここに $\varDelta\bar{H}_T$ は標準エンタルピー変化．与式によって計算すると，

$$\varDelta\bar{H}_T = 51.957 - 10.707\,T\ \mathrm{cal}$$

【27】 ここの反応は純粋物質だけを含むから，反応の自由エネルギーと標準自由エネルギーとは同一であって，

$$\varDelta G = \bar{G}^0{}_{AgCl(c)} + \bar{G}^0{}_{Hg(l)} - \bar{G}^0{}_{Ag(c)} - \frac{1}{2}\bar{G}^0{}_{Hg_2Cl_2(c)}$$
$$= \varDelta\bar{G} = -\mathfrak{F}\cdot E$$

E の測定値から

$$\varDelta\bar{G} = -23068\times0.0455 = -1050\,\mathrm{cal}$$

また

$$\varDelta\bar{S} = \mathfrak{F}(\partial E/\partial T)_p = 23068\times0.000338 = 7.80\,\mathrm{cal/deg}$$
$$\varDelta\bar{H} = \varDelta\bar{G} + T\,\varDelta\bar{S} = -1050 + 298.16\times7.80 = 1276\,\mathrm{cal}$$

【28】 与えられたデータから

$$\bar{S}_{\mathrm{gas}}(630\,\mathrm{K},\ 1\,\mathrm{atm}) = \left(59.9 + \frac{2330}{234.2} + 26.2 + \frac{59300}{630}\right)\times10^7 = 190.1\times10^7\,\mathrm{erg/(mol\,deg)}$$

一方，(4.14)′ と (4.15) とからモル当りのエントロピーは（$C_p{}^0 = 5R/2$ として）

$$\bar{S}(T,p) = R\left(\frac{5}{2}\log T - \log p + \frac{5}{2} + i\right)$$

で与えられるが，第 3 法則により，この $T = 630\,\mathrm{K}$，$p = 1\,\mathrm{atm}$ における値は上記のものに等しい．したがって $\dfrac{190.1\times10^7}{8.32\times10^7} = 16.1 - 0 + 2.5 + i$,

$$\therefore \quad i = 4.2\,\mathrm{atm}$$

これを常用対数になおした値 $j = i/\log 10$ を conventional chemical constant とよぶ．

$$j = 1.83\,\mathrm{atm}$$

（注）　Tetrode と Sackur が導いた分子論的表式は

$$i = \log\left[(2\pi m)^{3/2} k^{5/2} \omega h^{-3}\right]$$

ただし，h は Planck 定数，m は原子の質量，k は Boltzmann 定数，ω は原子の基底状態の統計的重率である．上に得た値は $\omega = 1$ としてこの表式から計算した値 4.3 によく一致する．ただし圧力の単位を atm にとっていることに注意．

【29】　金属外の電子気体の化学ポテンシャルは (4.14)′ と (4.15) により

$$\overline{G}_e(T,\ p) = U_{e0} - \frac{5}{2} RT \log T - RTi + RT \log p$$

また金属内のそれ $\overline{G}_i$ は仮定から一定である．ゆえに熱平衡条件 $\overline{G}_e = \overline{G}_i$ からただちに

$$p = e^i T^{5/2} e^{-W/RT}$$

を得る．ここに $W = U_{e0} - \overline{G}_i$ は定数である．すなわち $\log \dfrac{p}{T^{5/2}} = i - \dfrac{W}{RT}$ であるから，測定値の $\left(\dfrac{1}{T},\ \log \dfrac{p}{T^{5/2}}\right)$ 図を描くことにより，縦軸との交点：$\lim\limits_{T\to\infty} \log \dfrac{p}{T^{5/2}}$ として i を得る．

【30】　この電池の正味の反応は

$$\frac{1}{2} H_2(g) + AgCl(c) \rightarrow Ag(c) + HCl(aq,\ x)$$

であるから，反応の自由エネルギーは

$$\varDelta\overline{G} = \overline{G}_{Ag(c)} + \overline{G}_{HCl(aq)} - \frac{1}{2}\overline{G}_{H_2(g)} - \overline{G}_{AgCl(c)}$$

ここで Ag(c)，AgCl(c) については標準圧力での化学ポテンシャル $\overline{G}^0{}_{Ag(c)}$，$\overline{G}^0{}_{AgCl(c)}$ で置きかえてよい．$\overline{G}_{H_2(g)}$ には (4.14)′ を，$\overline{G}_{HCl(aq)}$ には (4.52) を用いれば，

$$\begin{aligned}\varDelta\overline{G} &= \overline{G}^0{}_{Ag(c)} + \phi^0{}_{HCl} + 2RT \log(x\overline{\gamma}) - \frac{1}{2}(\overline{\overline{G}}{}^0{}_{H_2(g)} + RT \log p_{H_2}) - \overline{G}^0{}_{AgCl(c)} \\ &= \varDelta\overline{G}^0 + 2RT \log(x\overline{\gamma}) - RT \log(p_{H_2}{}^{1/2})\end{aligned}$$

(4.71) により与えられた形の起電力を得る．ただし

$$\begin{aligned}E^0 &= -\varDelta\overline{G}^0/\mathfrak{F} \\ &= \left[\overline{G}^0{}_{AgCl(c)} + \frac{1}{2}\overline{\overline{G}}{}^0{}_{H_2(g)} - \overline{G}^0{}_{Ag(c)} - \phi^0{}_{HCl}\right]\Big/\mathfrak{F}\end{aligned}$$

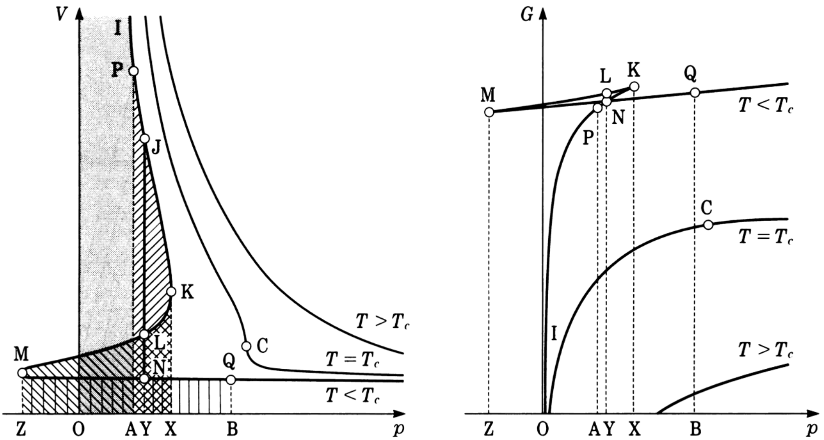
【31】　系の圧力を p，体積を V，絶対温度を T とすると，Gibbs の自由エネルギー $G(p,\ T)$ に対しては $dG = -S\,dT + V\,dp$ が成り立つ．したがって G の圧力依存性は

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_T = V, \qquad \therefore\quad G(p,\ T) = \int_0^p V(p,\ T)\,dp + \varphi(T) \tag{1}$$

から定められる．$\varphi(T)$ は温度 T だけのある関数である．体積 V は van der Waals の状態方程式

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \tag{2}$$

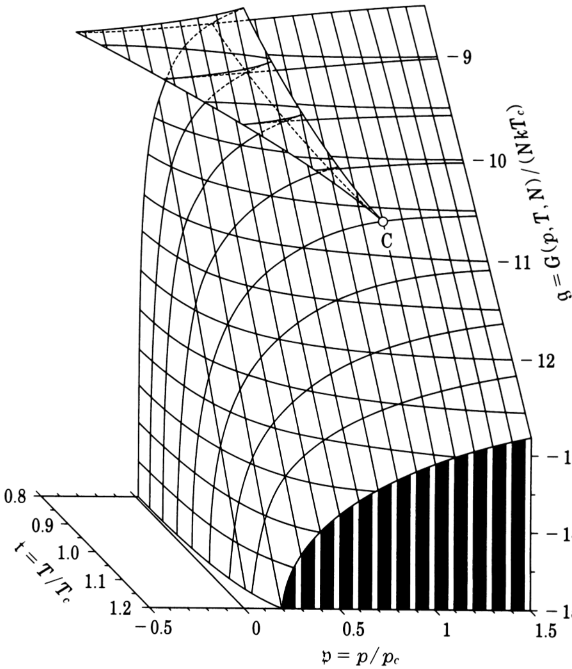
を V について解いて定められる．臨界温度 $T_c = 8a/(27bR)$ より低い温度のときには，V



(a)　(b)

を代数的に解くのはめんどうであるが，G の圧力依存性の大要を見るには，次に示すように p，V を座標とする等温線を描き，$\varphi(T)$ の項を除くと（1）が等温線と p 軸とに挟まれる領域の面積になっていることを利用すればよい．

上図 (a) には（2）によって等温線が描いてある．（1）によれば P 点での Gibbs 自由エネルギーの値は図の等温線 IP 下の面積，すなわち IPAOI（I は等温線が V 軸に漸近する点）の面積に $\varphi(T)$ を加えたものである．同図 (b) ではこれを PA の長さで示した．P 点が等温線上を移動して，K 点まで行くと，G の値は増大し，面積 IKXOI に $\varphi(T)$ を加えたものになる．図 (b) では KX となる．さらに等温線上を移動すると，$T < T_c$ であれば等温線は p 軸の負の方向に曲がる．これは $dp < 0$ を意味するから，等温線のこの部分の下の面積は（1）では負号をつけて考えなければならない．L 点では面積 KXYLK だけ Gibbs 自由エネルギーが K 点での値よりも減少するわけである．M 点では面積 KXZMLK だけ減少する．M 点から等温線は再び p 軸の正方向に転ずるから，Gibbs 自由エネルギーの値は再び増大し，Q 点では面積 QBZMNQ だけ M 点での値よりも増す．図 (b) では QB で示した．これが van der Waals 方程式を忠実に使ったときの $G(p, T)$ の圧力依存性を示すもので，不安定状態 KLM をも含めた場合の曲線を与える．しかし Maxwell の規則によれば，面積 JKLJ が面積 LNML に等しくなるように直線 JLN を V 軸に平行に引くとき，J 点の気体と N 点の液体とが熱平衡にあり，安定な熱平衡状態では等温線は曲線 JKLMN ではなく直線 JLN となる．Maxwell の規則は J 点と N 点とで Gibbs 自由エネルギーの値が等しくなるという条件から導かれたものであるから，図 (b) では J 点と N 点とは重なる．ゆえに新しい等温線 IPJLNQ について（1）を適用すれば，図 (b) の曲線 IPJQ が得られるであろう．J 点から N 点に移るとき，面積の増加率が飛躍するから，G 曲線は J 点で折れる．van der Waals の式から得られた G 曲線の JK，MN の部分はそれぞれ準安定の気体および液体に対



応することは明らかであろう．$T > T_c$ では G 曲線は p について滑らかな単調増加関数となる．$T = T_c$ では G 曲線は高温側から近づくとき臨界点で滑らか，低温側から近づくとき折れ曲る形をもつ．

$T < T_c$ で気体を等温準静的に圧縮して行くと，物質の量が一定であるから，体積の減少にともない密度が急激に増大し，J 点に到達したとき液化が始まる．気体の一部が液化すると 1 成分 2 相系となる．上に求めた G はこの気体液体を合わせた体系の Gibbs 自由エネルギーであって，液化が始まるとそれが終るまで一定値を保つ．p - V 図で J 点から N 点まで移動するとき，p - G 図では点は移動しないのはこのためである．系に含まれるすべての物質が液化してしまうと N 点に到達し，さらに圧力を増すと液体として圧縮されることとなる．Gibbs 自由エネルギーの増大は圧縮の際に外界から仕事および熱が供給されることによる．

【32】 転移熱は 1 mol 当りのエンタルピーの差で与えられる：$L = \bar{H}_1 - \bar{H}_2$．しかし $\bar{G}_1 = \bar{G}_2$ であるからまた $L = T(\bar{S}_1 - \bar{S}_2)$．さて $dL/dT = (\partial L/\partial T)_p + (\partial L/\partial p)_T \, dp/dT$ において dp/dT は Clapeyron - Clausius の式：$dp/dT = L/\{T(\bar{V}_1 - \bar{V}_2)\}$ を使えばよいから，他の係数を求めよう．$(\partial L/\partial T)_p = \partial(\bar{H}_1 - \bar{H}_2)/\partial T = C_{p_1} - C_{p_2}$．$(\partial L/\partial p)_T = \partial(\bar{H}_1 - \bar{H}_2)/\partial p = \bar{V}_1 - \bar{V}_2 + T\partial(\bar{S}_1 - \bar{S}_2)/\partial p$，ここで Maxwell の関係式 $\partial\bar{S}/\partial p = -\partial\bar{V}/\partial T$ を用いれば，$\partial(\bar{S}_1 - \bar{S}_2)/\partial p = -\bar{V}_1\beta_1 + \bar{V}_2\beta_2$．以上まとめれば $dL/dT = C_{p_1} - C_{p_2} + L/T - L(\bar{V}_1\beta_1 - \bar{V}_2\beta_2)/(\bar{V}_1 - \bar{V}_2)$．特に相 2 が理想気体ならば $\beta_2 = 1/T$，かつ $\bar{V}_1 \ll \bar{V}_2$ であるから，$L(\bar{V}_1\beta_1 - \bar{V}_2\beta_2)/(\bar{V}_1 - \bar{V}_2) \cong L/T$ となって，$dL/dT \cong C_{p_1} - C_{p_2}$ と近似できる．

【33】 平衡曲線（飽和蒸気圧曲線）$p = p(T)$ に沿って $c = T\,ds/dT$ を計算すればよい．すなわち $c = T(\partial s/\partial T)_p + T(\partial s/\partial p)_T \, dp/dT$．Maxwell の関係 $\partial s/\partial p = -\partial v/\partial T = -v\beta$（$\beta$ は熱膨張係数），および Clapeyron - Clausius の式 $dp/dT = r/\{T(v^g - v^l)\}$ を入れれば，$c = c_p{}^g - v^g\beta r/(v^g - v^l)$．この一般式で，$v^g \gg v^l$ と理想気体近似 $\beta = T^{-1}$ を用いれ

ば $c = c_p{}^g - r/T$ を得る．問題［32］に示した近似式を使えば，これはまた $c = c_p{}^l + dr/dT - r/T = c_p{}^l + T\,d(r/T)/dT$ とも書ける．

100°Cの水に対しては，問題の数値を代入すると，$c = -1.07$ cal/(deg g)となって，負の比熱を得る．すなわち熱量をとり去ると，水と熱平衡を保つため水蒸気の温度は上昇するのである．

以上中途で理想気体近似を用いたが，正しくは $-rv^l\beta^l/(v^g - v^l)$ が加わり，したがって $c_s{}^g = c_s{}^l + T\,d(r/T)/dT$ である．c_s は平衡線に沿った比熱．しかしこの差は100°Cの水で 5×10^{-5} cal/(deg g) 程度であって，無視できるものである．

【34】（ｉ）液滴内の圧力を p' とすると，力学的平衡条件（4.9）により

$$p' - p = 2\gamma/r \tag{1}$$

液滴と蒸気の間の物質の出入りに対する平衡条件は（4.10)′ により

$$\mu_l\left(T,\ p_r + \frac{2\gamma}{r}\right) = \mu_g(T,\ p_r) \tag{2}$$

ここに p_r は半径 r の液滴につり合う蒸気の圧力，すなわち液滴の飽和蒸気圧で，普通の意味の飽和蒸気圧 p_s はここの表し方では $p_s = p_\infty$ である．すなわち

$$\mu_l(T,\ p_\infty) = \mu_g(T,\ p_\infty) \tag{3}$$

（２)，（３)と，(4.14）とから

$$\mu_l\left(p_r + \frac{2\gamma}{r}\right) - \mu_l(p_\infty) = kT\log\left(\frac{p_r}{p_\infty}\right) \tag{4}$$

となる．液体は圧縮されにくく，したがって，その自由エネルギーの圧力による変化は小さいことを考慮して，（４）の左辺を $\partial\mu_l/\partial p = v_l$ を用い，$\mu_l(p_r + 2\gamma/r) = \mu_l(p_\infty + p_r - p_\infty + 2\gamma/r)$ として展開すれば，（４）は

$$\left(p_r - p_\infty + \frac{2\gamma}{r}\right)v_l = kT\log\left(\frac{p_r}{p_\infty}\right) \tag{5}$$

あるいは

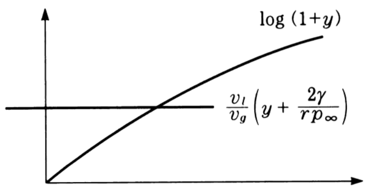
$$\log\left(\frac{p_r}{p_\infty}\right) = \frac{v_l p_\infty}{kT}\left(\frac{p_r}{p_\infty} - 1 + \frac{2\gamma}{rp_\infty}\right) \tag{6}$$

圧力 p_∞，温度 T の蒸気の比容を v_g とすれば，$v_l p_\infty/kT = v_l/v_g \ll 1$．

$p_r/p_\infty = 1 + y$ とおくと，（６）は

$$\log(1+y) = (v_l/v_g)(y + 2\gamma/[rp_\infty]) \tag{6$'$}$$

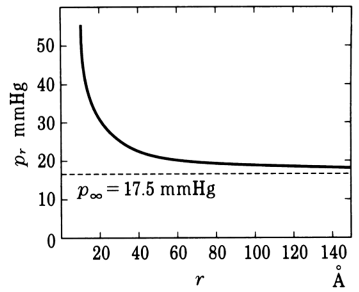
v_l/v_g は普通 $10^{-3}\sim10^{-4}$ の小さい量であるから，（６)′ の両辺の関数のグラフの交点を求めるには右辺のカッコの中の y は無視してよい（右辺を表す直線はほとんど水平である)．これは（６）を



$$\log\left(\frac{p_r}{p_\infty}\right) = \frac{2v_l\gamma}{rkT} \tag{7}$$

のように近似することに等しい．（７）から

$$p_r = p_\infty\exp\left(\frac{2v_l\gamma}{rkT}\right) \tag{8}$$

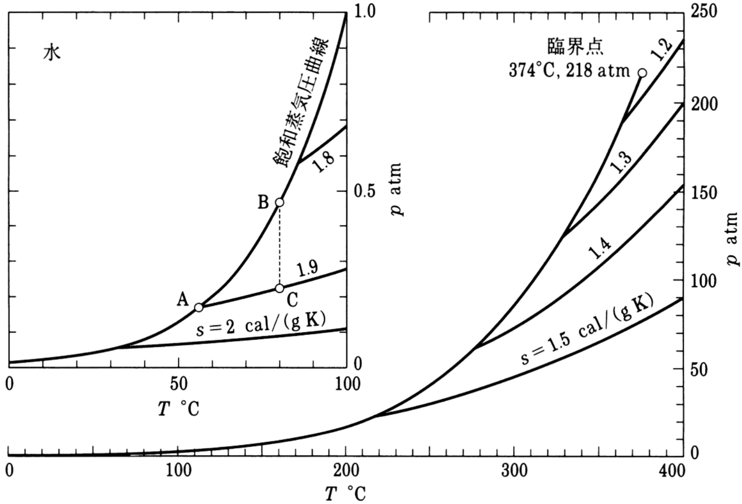


右図に例として20°Cにおける水滴の半径と水蒸気圧の関係を示す．

（ii）与えられた $p > p_\infty$ に対し，$p = p_r = p_\infty \exp\{2v_l\gamma/(rkT)\}$ によって決まる r が限界半径 r_c である．r_c よりも小さい液滴は p よりも高い蒸気圧をもつから，仮にそのような液滴があっても蒸発してしまう．r_c は液滴が安定になる最小半径である．

（注）このため，凝結核が全然存在しない蒸気中では液滴は容易に発生せず，過飽和蒸気になりやすいが，塵の粒などがあれば，その半径 r に対応する p_r 以上の蒸気圧では，その粒を中心とした液滴ができる．

【35】 下の図で実線ABを飽和蒸気圧曲線とする．飽和蒸気の比熱が負であることは蒸気Aのエントロピーが蒸気Bのそれより大きいことを表す．一方Bから等温線に浴って圧力を下げるとエントロピーは明らかに増す $((\partial s/\partial p)_T = -(\partial v/\partial T)_p < 0)$．そして等温線上の状態Cでエントロピーが A のそれと等しくなるとする．ゆえに等エントロピー線ACは飽和蒸気圧曲線ABよりも傾斜がゆるやかである．以上のことはClapeyron - Clausiusの式 $dp/dT = L/\{T(v_g - v_l)\}$ と $(\partial p/\partial T)_s = c_p/\{T(\partial v/\partial T)_p\}$ を比べて議論してもよい．これは結局飽和蒸気の比熱の正負をいうのと同等であることを問題［33］を参照して証明してみよ．さて以上によりWilson chamberを急に膨張させて，飽和蒸気を断熱膨張させると，蒸気の状態はCAに沿ってABより左側の過飽和蒸気の状態となる．



(注)　過飽和になっても前問にあるように凝結核がないと液滴は容易に生じない．もし何か放射線が chamber を通り，その通路に沿ってイオンを生じたとすると，その直後に chamber を断熱膨張させて過飽和水蒸気を作れば，それらのイオンが凝結核として霧粒が発生する．このようにして Wilson chamber により，放射線の通った道を見ることができる．(イオンが凝結核となる理由については問題［49］を見よ．)

【36】（i）　第3章問題［29］の解によれば，単位体積当りの自由エネルギーは，磁場のエネルギーをも含めると，$H=0$，$B=0$ の場合の値を $F_0(T)$ として，$F/V = F_0(T)/V + \frac{1}{4\pi}\int H\,dB$ で与えられるが，いま H を独立変数と考えるから，F の代りに

$$G(H,\ T) = F - V\frac{BH}{4\pi} \tag{1}$$

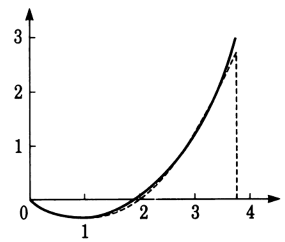
を用いるのがよい．Meissner 効果は

$$B(H) = 0 \quad (|H| < H_c), \qquad B(H) = H \quad (|H| > H_c)$$

であるから，

$$G_s = F_0(T) - \frac{V}{4\pi}\int_0^H B\,dH = F_0(T) \qquad (|H| < H_c) \tag{2}$$

$$G_n = F_0(T) - \frac{V}{4\pi}\int_0^H B\,dH$$
$$= F_0(T) - \frac{V}{8\pi}(H^2 - H_c^2) \qquad (|H| \geqq H_c) \tag{3}$$



$$\therefore\quad S_s - S_n = -\frac{\partial G_s}{\partial T} + \frac{\partial G_n}{\partial T} = \frac{V}{8\pi}\frac{dH_c^2}{dT}$$

$$\therefore\quad Q = T(S_n - S_s) = -\frac{TV}{8\pi}\frac{dH_c^2}{dT} \tag{4}$$

（ii）　体積 V の全体の熱容量について

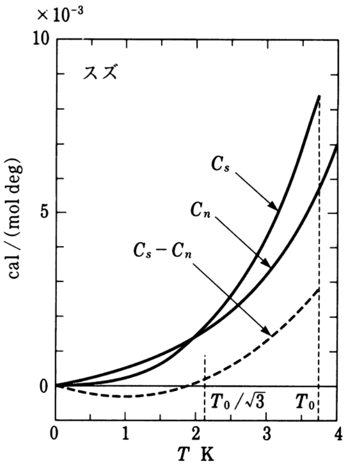
$$C_n - C_s = T\,\partial(S_n - S_s)/\partial T$$
$$= -(TV/8\pi)\cdot d^2H_c^2/dT^2$$
$$= -\frac{TV}{8\pi}\left\{2\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2 + 2H_c\frac{d^2H_c}{dT^2}\right\} \tag{5}$$

$T = T_0$，$H_c = 0$ とおき，1 mol 当りに直せば

$$C_n - C_s = -\frac{T\bar{V}}{4\pi}\left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2 \qquad (T = T_0) \tag{6}$$

（iii）　$H_c = H_0\{1-(T/T_0)^2\}$ とおけば（5）によって

$$C_n - C_s = \frac{\bar{V}TH_0^2}{2\pi T_0^2}\left\{1 - 3\left(\frac{T}{T_0}\right)^2\right\} \tag{7}$$



これは右上図点線のような形をもつ(実線は実験

値).

(注) C_n と C_s の典型的な形を前頁の右下図に示す.

【37】 濃度 x_1, または x_2 を x と書き, 気相, 液相を添字 g, l で表す. 気相線 $x_g(T)$, 液相線 $x_l(T)$ は,

$$\bar{G}_{1g}(T,\ x_g) = \bar{G}_{1l}(T,\ x_l), \qquad \bar{G}_{2g}(T,\ x_g) = \bar{G}_{2l}(T,\ x_l) \tag{1}$$

から定まる. 共沸点 T_0, $x_g{}^0 = x_l{}^0$ の付近をしらべるには $T = T^0 + \delta T$, $x_g = x_g{}^0 + \delta x_g$, $x_l = x_l{}^0 + \delta x_l$ とおいて (1) に入れ, 展開して δT, δx_g, δx_l の関係を求めればよい. いま 1 次の展開項をとると, $\partial\bar{G}/\partial T = -S$ により, (1) から

$$-\bar{S}_{1g}\,\delta T + \frac{\partial\bar{G}_{1g}}{\partial x_g}\,\delta x_g = -\bar{S}_{1l}\,\delta T + \frac{\partial\bar{G}_{1l}}{\partial x_l}\,\delta x_l \tag{2a}$$

$$-\bar{S}_{2g}\,\delta T + \frac{\partial\bar{G}_{2g}}{\partial x_g}\,\delta x_g = -\bar{S}_{2l}\,\delta T + \frac{\partial\bar{G}_{2l}}{\partial x_l}\,\delta x_l \tag{2b}$$

ここに $\bar{S}_{1g}$, …, $\partial\bar{G}_{1g}/\partial x_g$, …などは共沸点におけるそれらの値を意味する. Gibbs-Duhem の関係, $-\bar{S}_l\,dT + x_{1l}\,d\bar{G}_{1l} + x_{2l}\,d\bar{G}_{2l} = 0$, $-\bar{S}_g\,dT + x_{1g}\,d\bar{G}_{1g} + x_{2g}\,d\bar{G}_{2g} = 0$ を用い, たとえば δx_l を消去するため (2a) に $x_{1l}{}^0$, (2b) に $x_{2l}{}^0$ を掛けて辺々加えると右辺は $-(x_{1l}{}^0\bar{S}_{1l} + x_{2l}{}^0\bar{S}_{2l})\,\delta T = -\bar{S}_{1l}\,\delta T$ となる. しかし $x_{1l}{}^0 = x_{1g}{}^0$, $x_{2l}{}^0 = x_{2g}{}^0$ であるため, 同時に左辺の方も同様に $-\bar{S}_{1g}\,\delta T$ となるから, ($\bar{S}_{1g} - \bar{S}_{1l} \neq 0$ であるから) $\delta T = 0$ を得る. これは, δT が気相線, 液相線に沿って, 濃度の変分の 2 次以上の量であることを示す.

【38】 棒の断面積を 1 とする. 左端から x まで固化しているときの残りの液体の部分での不純物濃度を $C_m(x)$ とおけば, さらに dx の幅だけ固化が進んだとき, 液体部分からとり去られる不純物の量は, $k\,C_m(x)\,dx$ であるが, これだけが液体にある不純物の量 $C_m(x)(L - x)$ の変化 $d\{C_m(x)(L-x)\}$ であるから,

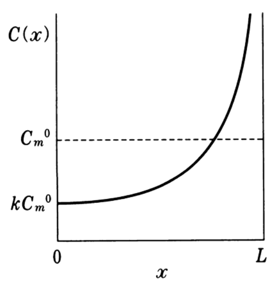
$$d\{C_m(x)(L - x)\} = -k\,C_m(x)\,dx$$

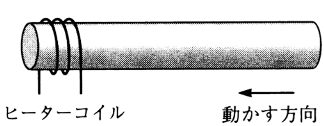
$$\therefore\quad \frac{dC_m}{dx}\cdot(L - x) = -(k-1)C_m \tag{1}$$

これを積分して,

$$C_m(x) = A\cdot(L - x)^{k-1} \qquad (A \text{ は定数}) \tag{2}$$

はじめの液体の不純物濃度が $C_m{}^0$ であるから, $AL^{k-1} = C_m{}^0$, したがって





$$C_m(x) = C_m{}^0\left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1} \qquad (3)$$

x の場所で析出した固相中の不純物濃度は

$$C(x) = k\,C_m(x) = k\,C_m{}^0\left(1 - \frac{x}{L}\right)^{k-1} \qquad (4)$$

$k < 1$ としてこのグラフを書くと，前頁の図のようになる．($x \to L$ で $C(x) \to \infty$ になることはもちろん正しくない．それは $k =$ 一定 の仮定は C が小さい場合しか成り立たないことによる)．すなわち，右端の方に不純物がたまり，左端は純粋になっている．

（注） **Zone refining**　Si や Ge のような半導体材料を精製する場合，インダクションヒーターのコイルの中をゆっくり棒をくぐらせていくと，コイルの付近の一部分だけ融けてまた固まる際に，不純物は右側に寄せられてくる（とけた部分は表面張力で保たれてくずれない)．その理由はこの問題でみた通りである．このような操作をくり返して行うことによって非常に高純度の物質を得ることを zone melting という．逆に，純粋な物質に不純物を加え，この操作によって一様な濃度に分布させる場合もある（zone leveling)．

【39】（**i**） まずモル分率：$x_i = N_i/\sum N_i$ と ϕ_i の関係を求めておくと，

$$\phi_1 = x_1/[x_1 + rx_2], \qquad \phi_2 = rx_2/[x_1 + rx_2] \qquad (1)$$

逆に解けば，

$$x_1 = r\phi_1/[r\phi_1 + \phi_2], \qquad x_2 = \phi_2/[r\phi_1 + \phi_2] \qquad (2)$$

さて，p，T 一定の条件で，与えられた $\bar{G}_i$ を用いると，

$$\begin{aligned}\sum x_i\,d\bar{G}_i &= [r\phi_1 + \phi_2]^{-1}\left(r\phi_1\left[RT\left\{\frac{1}{\phi_1} - \left(1 - \frac{1}{r}\right)\right\} - 2w\,(1 - \phi_1)\right]d\phi_1\right.\\ &\qquad\left. + \phi_2\left[RT\left\{\frac{1}{\phi_2} + (r-1)\right\} - 2rw\,(1 - \phi_2)\right]d\phi_2\right)\\ &= [r\phi_1 + \phi_2]^{-1}\,([RT\{\phi_1 + r\phi_2\} - 2rw\phi_1\phi_2]\,d\phi_1\\ &\qquad + [RT\{\phi_1 + r\phi_2\} - 2rw\phi_1\phi_2]\,d\phi_2) = 0\\ &\qquad (\because\ \ \phi_1 + \phi_2 = 1)\end{aligned}$$

（**ii**） $\bar{S}_i = -\,\partial\bar{G}_i/\partial T$ によって

$$\bar{S}_1 = \bar{S}_1{}^0 - R\left\{\log\phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2\right\}, \qquad \bar{S}_2 = \bar{S}_2{}^0 - R\,\{\log\phi_2 - (r-1)\,\phi_1\}$$

ゆえに，

$$\begin{aligned}\bar{S} = \sum x_i\bar{S}_i &= \sum x_i\bar{S}_i{}^0 - R\left[x_1\left\{\log\phi_1 + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2\right\} + x_2\,\{\log\phi_2 - (r-1)\phi_1\}\right]\\ &= \sum x_i\bar{S}_i{}^0 - R\,[x_1\log\phi_1 + x_2\log\phi_2] \qquad (3)\end{aligned}$$

混合エントロピーの項には，理想溶液とちがって対数関数の独立変数として x_1 の代りに容積分率 ϕ_i が入っている．

$$\begin{aligned}&-R\,[x_1\log\phi_1 + x_2\log\phi_2]\\ &\qquad = -R\,[x_1\log x_1 + x_2\log x_2] + R\,[\log\{1 + (r-1)x_2\} - x_2\log r]\end{aligned}$$

と書き直してみれば，このエントロピーは $r > 1$ の場合，一般に理想溶液に対するものよりも大きいことがわかる．

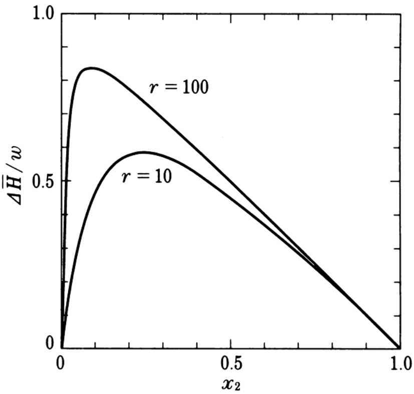
（**iii**） 次に $\bar{H}_i = \bar{G}_i + T\bar{S}_i$ を用いて partial molar enthalpy を計算すると，

$$\bar{H}_1 = \bar{H}_1{}^0 + w\phi_2{}^2$$
$$\bar{H}_2 = \bar{H}_2{}^0 + rw\phi_1{}^2$$

を得る．したがって

$$\begin{aligned}\Delta\bar{H} &= \sum x_i\bar{H}_i - \sum x_i\bar{H}_i{}^0 \\ &= w(x_1\phi_2{}^2 + rx_2\phi_1{}^2) \\ &= \frac{rx_1x_2}{x_1 + rx_2}\, w \qquad (4)\end{aligned}$$

これが混合熱を与える．これは $x_2 = 0,\ 1$ で 0，$x_2 = (\sqrt{r} + 1)^{-1}$ のところで極大値 $\dfrac{rw}{(\sqrt{r} + 1)^2}$ をとる．$r = 10,\ 100$ の 2 例を右図に示す．



(iv)　次に蒸気圧と浸透圧．これには例題［6］の結果を利用しよう．

与えられた化学ポテンシャルから溶媒の活動度 a_1 は

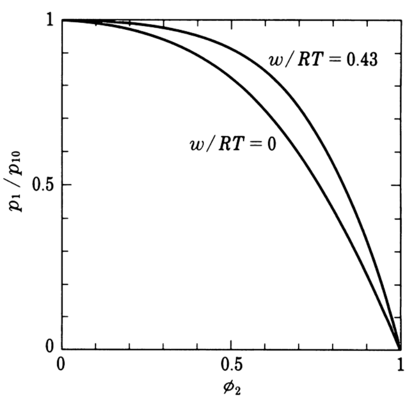
$$a_1 = (1 - \phi_2)\exp\left\{\left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2 + \frac{w}{RT}\,\phi_2{}^2\right\} \qquad (5)$$

と求まる．したがって

$$\frac{p_1}{p_1{}^0} = a_1 = (1 - \phi_2)\exp\left\{\left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2 + \frac{w}{RT}\,\phi_2{}^2\right\} \qquad (6)$$

$$\begin{aligned}\frac{\pi\bar{V}_1{}^0}{RT} &= -\log a_1 \\ &= -\log(1 - \phi_2) - \left(1 - \frac{1}{r}\right)\phi_2 - \frac{w}{RT}\,\phi_2{}^2 \\ &= \frac{1}{r}\,\phi_2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{RT}\right)\phi_2{}^2 + \cdots \qquad (7) \\ &= \frac{x_2}{1 + (r - 1)x_2} \\ &\quad + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{RT}\right)\left(\frac{rx_2}{1 + (r - 1)x_2}\right)^2 \\ &\quad + \cdots \\ &\cong x_2 + \left(\frac{1}{2} - \frac{w}{RT}\right)r^2x_2{}^2 + \cdots \\ &\qquad (r \gg 1)\end{aligned}$$

濃度が非常に小さいときには理想希薄溶液の場合と同様 van't Hoff の法則にしたがうが，重合度 r が大きいと，割合小さいモル分率ですでにこれからの外れが起こる．右図は $r \to \infty$ としたときの蒸気圧 $p_1/p_1{}^0$ の変化の例である．



【40】 I，IIの間でM^+，X^-が交換されるが，電気的中性の条件から

$$x'_{M^+} = x'_{X^-} \tag{1a}$$

$$x''_{M^+} = x''_{X^-} + x_2^0 \tag{1b}$$

またM^+，X^-の総量の保存から

$$x'_{M^+} + x''_{M^+} = x_1^0, \qquad x'_{X^-} + x''_{X^-} = x_1^0 \tag{2}$$

一方，平衡条件は

$$\bar{G}_{M^+X^-(I)} = \bar{G}_{M^+X^-(II)} \tag{3}$$

理想希薄溶液とすれば，この条件は（4.33）を用い（$\phi_{M^+}{}^0$，$\phi_{X^-}{}^0$はI，IIに共通）

$$RT\log(x'_{M^+}x'_{X^-}) = RT\log(x''_{M^+}x''_{X^-}), \qquad \therefore\ x'_{M^+}x'_{X^-} = x''_{M^+}x''_{X^-} \tag{4}$$

を与える．(1a)，(1b)，（2）を入れると，

$$(x'_{X^-})^2 = (x_1^0 - x''_{X^-})^2 = (x''_{X^-} + x_2^0)x''_{X^-}$$

これから

$$x''_{X^-} = \frac{(x_1^0)^2}{2x_1^0 + x_2^0}$$

また

$$x'_{X^-} = \frac{x_1^0(x_1^0 + x_2^0)}{2x_1^0 + x_2^0}, \qquad \therefore\ \frac{x'_{X^-}}{x''_{X^-}} = 1 + \frac{x_2^0}{x_1^0}$$

すなわちM^+X^-そのもののI，IIへの分配は$(x_1^0 + x_2^0) : x_1^0$の比である．

【41】 I，IIの静電位をそれぞれΦ_I，Φ_{II}とすれば，電気化学ポテンシャルは

$$\eta'_{M^+} = \mu'_{M^+} + e\Phi_I, \qquad \eta'_{X^-} = \mu'_{X^-} - e\Phi_I,$$

$$\eta''_{M^+} = \mu''_{M^+} + e\Phi_{II}, \qquad \eta''_{X^-} = \mu''_{X^-} - e\Phi_{II}$$

平衡条件$\eta'_{M^+} = \eta''_{M^+}$，$\eta'_{X^-} = \eta''_{X^-}$は$\mu'_{M^+}$，…に（4.33）を用いると，

$$\frac{x'_{M^+}}{x''_{M^+}} = e^{-e(\Phi_I - \Phi_{II})/kT}, \qquad \frac{x'_{X^-}}{x''_{X^-}} = e^{e(\Phi_I - \Phi_{II})/kT} \tag{1}$$

（1）に前問の結果を入れて，

$$\Phi_I - \Phi_{II} = \frac{kT}{e}\log\frac{x'_{X^-}}{x''_{X^-}} = \frac{kT}{e}\log\left(1 + \frac{x_2^0}{x_1^0}\right)$$

（注）（1）からは前問の解の（4）が導かれる．これは当然．

【42】 これもDonnanの膜平衡の問題である．M^+X^-を加えたとき，膜の両側I，IIにおけるイオン濃度をx'_{M^+}，x'_{X^-}，x''_{M^+}，x''_{X^-}，x''_{R^-}とすれば，浸透圧は

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}}(x''_{M^+} + x''_{X^-} + x''_{R^-} - x'_{M^+} - x'_{X^-})$$

で与えられる（$\bar{V}$は水のモル比体積），問題［40］の解答を用いれば（$x_2^0 = x''_{R^-}$），

$$\frac{\pi\bar{V}}{RT} = 2(x''_{X^-} + x''_{R^-}) - 2x'_{X^-} = 2x''_{R^-}\left(\frac{x''_{R^-} + x_1^0}{x''_{R^-} + 2x_1^0}\right)$$

ゆえに，浸透圧はM^+X^-を加えないときの値$(RT/\bar{V})\cdot 2x''_{R^-}$から，$M^+X^-$を加えると次第に減少し，これを多量に加えた極限では最初の値の1/2になる．IIの相にはR^-イオンは常にx''_{R^-}の濃度で存在するが，M^+X^-を加えないときにはM^+イオンは電気的にR^-に引かれて半透膜を透らずにIIの相に止まっているから，浸透圧は$2x''_{R^-}$の濃度の溶液に相当するものになっている．これにM^+X^-を添加すれば，I，IIの相でのM^+，X^-イオンの濃度差は次

第に減少し（R^- イオンの存在の影響は相対的に減っていく），ついに相等しくなり，両相での差は R^- イオンだけとなるわけであるから，上の結果は当然であろう．

(注) タンパク質やデンプンなどのコロイド溶液において，わずかの電解質添加が浸透圧に著るしく影響することは，生物学的現象に重要な意味をもっている．（これらのコロイドの多くは，いわゆる両性電解質で，pH の値によって負イオンまたは正イオンになる．）

【43】 必要な関係式をまず求める．例題［8］により x_2 が小さいとき

$$\log a_1 = -\nu x_2 g = -\frac{\nu m_2 \bar{M}_1}{1000} g, \qquad g = 1 + \frac{1}{x_2}\int_0^{x_2} x_2 \frac{\partial \log \bar{\gamma}}{\partial x_2} dx_2 \qquad (1)$$

例題［6］により

$$\varDelta T = -\frac{R(T_1{}^0)^2}{L_1}\log a_1 = \nu \frac{R(T_1{}^0)^2}{L_1}\frac{\bar{M}_1 \cdot m_2}{1000} g \equiv -\nu\lambda m_2 g$$

ここに（$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$ であるから）$\nu = 2$，$T_1{}^0 = 273.16\,\mathrm{deg}$，$L_1 = -1436\,\mathrm{cal/mol}$，$R = 1.9870\,\mathrm{cal/(deg\,mol)}$，$\bar{M}_1 = 18.016\,\mathrm{g/mol}$ を入れると

$$\lambda \equiv -\frac{R(T_1{}^0)^2 \bar{M}_1}{1000 \cdot L_1} = 1.860\,\mathrm{deg\,kg/mol}$$

$$\therefore \quad \theta = -\varDelta T = 3.72 m_2 g(\mathrm{deg}) \qquad (m_2 \text{ は mol/kg の単位}) \qquad (2)$$

Debye - Hückelの理論式として（4.56）を用い，$D = 88.23$，$e = 4.802 \times 10^{-10}$ e.s.u.，$N_0 = 6.025 \times 10^{23}$，$k = 1.38 \times 10^{-16}$ erg/deg によって A を計算すると，$A = 1.12$ となる．$C_2 = \rho_1 m_2 \cong m_2$ としてよいから

$$\log \bar{\gamma} = -\alpha\sqrt{m_2}, \qquad \alpha = 1.12 \qquad (3)$$

（1）の x_2 を m_2 に書き直して

$$g = 1 + \frac{1}{m_2}\int_0^{m_2} m_2 \frac{\partial \log \bar{\gamma}}{\partial m_2} dm_2$$

$$= 1 - \frac{\alpha}{2m_2}\int_0^{m_2}\sqrt{m_2}\, dm_2$$

$$= 1 - \frac{\alpha}{3}\sqrt{m_2}$$

$$= 1 - 0.375\sqrt{m_2} \qquad (4)$$

m_2 (mol/kg)	$1-g$ 実験値	$1-g$ Debye-Hückel
0.627×10^{-3}	0.021	0.009
1.179	0.011	0.012
1.245	0.017	0.013
1.474	0.011	0.014
2.228	0.017	0.017
3.526	0.020	0.022
4.520	0.022	0.025
6.879	0.025	0.031
10.633	0.027	0.039

（2）と（4）とを用い，与えられた上表から計算した結果は上表のようである．

【44】 ドナーの数密度を N_d，伝導電子密度を n_e と書けば，D，D^+，e の数密度はそれぞれ $N_d - n_e$，n_e，n_e となる．そこで伝導電子に対して理想気体の近似をすることにして（$p_e = n_e kT$），（4.14）′，（4.15 a）からその化学ポテンシャルは

$$\mu_e = u_e{}^0 - \frac{3}{2}kT\log T - kTi_e + kT\log n_e$$

D および D^+ に対しては，仮定によって（4.34）から

$$\mu_D = \mu_D{}^0(T,\ p) + kT\log\frac{N_d - n_e}{N_d}$$

$$\mu_{D^+} = \mu_{D^+}{}^0(T,\ p) + kT\log\frac{n_e}{N_d}$$

を得る．したがって平衡状態では（4.63）により，$\mu_D = \mu_{D^+} + \mu_e$．

$$\therefore \quad \frac{n_e^{\ 2}}{N_d - n_e} \propto T^{3/2} \exp\left\{-\frac{1}{kT}(u_e^{\ 0} + \mu_{D^+}{}^0 - \mu_D{}^0)\right\}$$

右辺で $u_e^{\ 0} + \mu_{D^+}{}^0 - \mu_D{}^0$ は結晶中での電離エネルギー E_d に等しい．ゆえに $n_e \ll N_d$ のときの答は

$$n_e \propto N_d^{\ 1/2} T^{3/4} e^{-E_d/(2kT)}$$

【45】 問題の電池では $Ag(l) \to Ag^+(AgCl - KCl) + e$，$Ag^+(AgCl - KCl) + e \to Ag(Ag_xAu_{1-x})$ という反応の結果，題意のような正味の反応が行われる．起電力 E は (4.42) により

$$\begin{aligned} \mathfrak{F}E &= \bar{G}_{Ag(Ag_xAu_{1-x})} - \bar{G}_{Ag(l)} \\ &= \bar{G}_{Ag(l)} + RT\log(x\gamma) - \bar{G}_{Ag(l)} = RT\log(x\gamma) \end{aligned}$$

ここに γ は活動度である．理想溶液ならば $\gamma = 1$，$x = 0.5$，$T = 1360\,\mathrm{K}$ に対して

$$-\frac{1.987 \times 1360}{23060} \times \log\frac{1}{2} = 0.082\,(\mathrm{V})$$

が期待される．表に与えられた x，E の値からは次表のようにして γ が求められる．

x	E	$\mathfrak{F}E/(2.303RT)$	$\log_{10} x$	$\log_{10}\gamma$	γ
0.846	0.021	0.078	− 0.072	− 0.006	0.986
0.716	0.045	0.167	− 0.145	− 0.022	0.950
0.602	0.074	0.274	− 0.220	− 0.054	0.884
0.471	0.114	0.422	− 0.327	− 0.095	0.804
0.263	0.198	0.734	− 0.580	− 0.154	0.701

【46】

$$a\mathrm{A} + b\mathrm{B} + \cdots \rightleftharpoons l\mathrm{L} + m\mathrm{M} + \cdots \tag{1}$$

のような反応を (4.59)′ にならい

$$\sum \nu_k \mathrm{X}_k = 0 \qquad (\nu_a = -a,\ \mathrm{X}_a = \mathrm{A},\ \cdots) \tag{2}$$

と書く．与えられた最初の状態について**反応の進み** $\lambda = 0$ と定義し，反応の進みを (4.60) で導入された変数 λ で表す．全体の Gibbs 自由エネルギー

$$G(n_A,\ n_B,\ \cdots,\ n_L,\ \cdots) = \sum_k n_k \bar{G}_k \equiv G(\lambda)$$

は λ の関数である．化学平衡は $(\partial G/\partial\lambda)_{p,T} = 0$，すなわち (4.63)：

$$(\partial G/\partial\lambda)_{p,T} = \varDelta\bar{G} = \sum \nu_k \bar{G}_k = 0 \tag{3}$$

の条件で定まるが，これが真の平衡であるためには $G(\lambda)$ は (3) で決まる λ について極小でなければならない．すなわち

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\lambda^2}\right)_{p,T} = \left(\frac{\partial\varDelta\bar{G}}{\partial\lambda}\right)_{p,T} = \frac{\partial}{\partial\lambda}\sum \nu_k \bar{G}_k > 0 \tag{4}$$

(i) 圧力一定で T を変えたときの反応の進み λ の変化は $(\partial\lambda/\partial T)_{p,\varDelta\bar{G}}$ で表される．ここに $\varDelta\bar{G}$ は平衡条件として常にゼロという一定値に保たれることに注意．

$$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_{p,\varDelta\bar{G}} = \frac{\partial(\lambda,\ \varDelta\bar{G})}{\partial(T,\ \varDelta\bar{G})} = \frac{\partial(\lambda,\ \varDelta\bar{G})}{\partial(\lambda,\ T)}\frac{\partial(\lambda,\ T)}{\partial(T,\ \varDelta\bar{G})} = -\left(\frac{\partial\varDelta\bar{G}}{\partial T}\right)_{p,\lambda}\Big/\left(\frac{\partial\varDelta\bar{G}}{\partial\lambda}\right)_{p,T} \tag{5}$$

ところで

$$\left(\frac{\partial}{\partial T}\Delta\bar{G}\right)=\frac{\partial}{\partial T}\sum\nu_k\bar{G}_k=-\sum\nu_k\bar{S}_k=-\Delta\bar{S}=-\frac{\Delta\bar{H}}{T} \tag{6}$$

(∵　$\Delta\bar{G}=\Delta\bar{H}-T\Delta\bar{S}=0$) である．ただし $\Delta\bar{H}=\sum\nu_k\bar{H}_k$ は反応のエンタルピー変化で，（3）に対応して $\partial H/\partial\lambda$ と書かれる量である．（5）は

$$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial T}\right)_{p,\Delta\bar{G}}=\frac{1}{T}\left(\frac{\partial H}{\partial\lambda}\right)_{p,T}\Big/\left(\frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial\lambda}\right)_{p,T} \tag{7}$$

右辺の分母は（4）によって正だから，$(\partial\lambda/\partial T)_{p,\Delta\bar{G}}$ と $(\partial H/\partial\lambda)_{p,T}$ は同符号．$\Delta\bar{H}>0$ ならば吸熱（endothermic）反応で，反応は T の増加によって進む（λ が増加）．$\Delta\bar{H}<0$ なら発熱（exothermic）反応で，T が増すと反応のつり合いは逆にずれる．

（ii）　T 一定で p を変えるときも同様．

$$\left(\frac{\partial\lambda}{\partial p}\right)_{T,\Delta\bar{G}}=-\left(\frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial p}\right)_{T,\lambda}\Big/\left(\frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial\lambda}\right)_{p,T}=-\Delta\bar{V}\Big/\left(\frac{\partial\Delta\bar{G}}{\partial\lambda}\right)_{p,T} \tag{8}$$

ただし

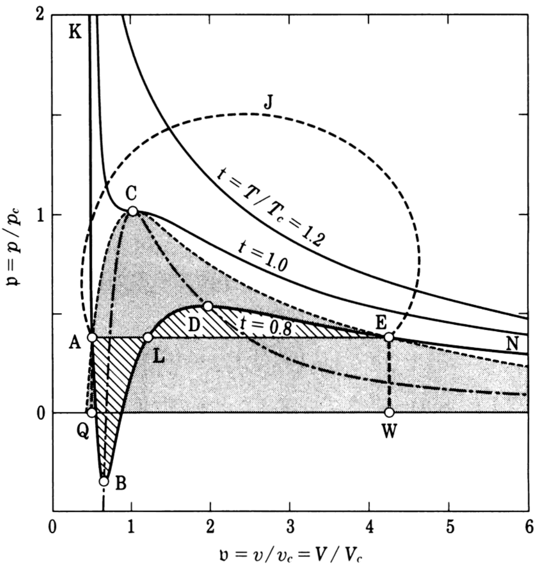
$$\Delta\bar{V}=\sum\nu_k\bar{V}_k=\sum\nu_k(\partial\bar{G}_k/\partial p)_T=(\partial V/\partial\lambda)_{p,T}$$

は反応による体積変化を意味する．（8）の分母が正であるから，$(\partial\lambda/\partial p)_{T,\Delta\bar{G}}$ と $\Delta\bar{V}$ とは符号を異にする．$\Delta\bar{V}>0$，すなわち反応の進行によって全体積が増加するような場合には p の増加により，化学平衡は（1）の左辺の方に，$\Delta\bar{V}<0$ の場合には（1）の右辺の方に，いずれにしても全体積を減らす方向にずれる．

【47】　E 点に対応する気相と A 点に対応する液相とが熱平衡にあるために必要な条件は，両相の圧力 p，温度 T が等しいことおよび両相の化学ポテンシャル μ が等しいことである．始めの二つの条件は A，E のとり方から自動的に満たされている．第 3 の条件

$$\mu_A(p,\ T)=\mu_E(p,\ T) \tag{1}$$

を変形して，Maxwell の規則を導けばよい．



V 中の気体の質量を M とすれば状態 A での Gibbs 自由エネルギーは $G_A(p,\ T)=M\mu_A(p,\ T)=U_A-TS_A+pV_A$ である．状態 E にあるとすれば $M\mu_E(p,\ T)=U_E-TS_E+pV_E$ となるから，（1）は次の形に書ける：

$$(U_E - U_A) - T(S_E - S_A) + p(V_E - V_A) = 0 \tag{2}$$

したがって内部エネルギーの差 $U_E - U_A$，エントロピーの差 $S_E - S_A$ を計算する必要がある．

体積 V 中に n mol の気体が入っているときの van der Waals の方程式は

$$p = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \tag{3}$$

の形で，a，b は物質定数，R は気体定数である．熱平衡状態では，(3) 式は各等温線上で KA，EN の部分に対してだけ，すなわち上図で領域 ACE の外側だけにしか使えないことに注意．(3) が使えるときには，第 2 章 問題 [34] の解答に示したように，定積比熱 c_V は温度 T だけの関数となる．エントロピーの差 $S_E - S_A$ を計算するには，上図に点線で示したように，(3) が使える領域内を通り，A から E に導く，任意の経路 AJE に対応する準静的過程を考えればよい．M を固定すると，S は V，T の関数であるから，

$$S_E - S_A = \int_A^E dS = \int_A^E \left\{ \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT \right\}$$
$$= \int_A^E \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV + \int_A^E \frac{Mc_V(T)}{T} dT \tag{4}$$

最後の辺に移るときには，Maxwell の関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ を使った．A と E は同じ温度をもつ状態であるから，(4) の最後の積分は消えるはずである．ゆえに (3) を使うと，

$$S_E - S_A = \int_{V_A}^{V_E} \frac{nR}{V - nb} dV = nR \log \frac{V_E - nb}{V_A - nb} \tag{5}$$

を得る．同じようにして内部エネルギーの差は

$$U_E - U_A = \int_A^E dU = \int_A^E \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V dT \right\}$$
$$= \int_A^E \left\{ T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \right\} dV + \int_A^E M\, c_V(T)\, dT$$
$$= \int_{V_A}^{V_E} \frac{n^2 a}{V^2} dV + 0 = n^2 a \left(\frac{1}{V_A} - \frac{1}{V_E}\right) \tag{6}$$

となる．ただし (3.21 b) 式を使った．(5)，(6) から

$$(U_E - U_A) - T\,(S_E - S_A) = -\left(nRT \log \frac{V_E - nb}{V_A - nb} + \frac{n^2 a}{V_E} - \frac{n^2 a}{V_A} \right) \tag{7}$$

を得るが，この値は (3) が準安定，不安定状態をも含めたすべての状態に対して成り立つものと仮定して，$p\,dV$ を等温線 ABLDE に沿って積分して得られるものに等しい：

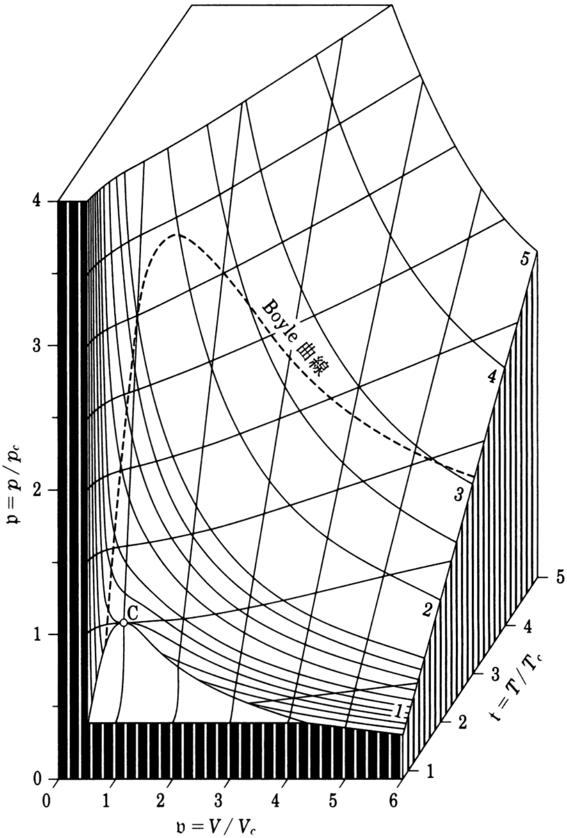
$$\int_{\mathrm{ABLDE}} p\,dV = \int_{V_A}^{V_E} \left(\frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{V^2} \right) dV = \left[nRT \log\,(V - nb) + \frac{n^2 a}{V} \right]_{V = V_A}^{V = V_E} \tag{8}$$

したがって，(2) から次式が得られる：

$$\int_{\mathrm{ABLDE}} p\,dV = p\,(V_E - V_A) \tag{9}$$

上式の右辺は，p が A 点および E 点での圧力の値であるから，前頁の図の矩形 AEWQA の

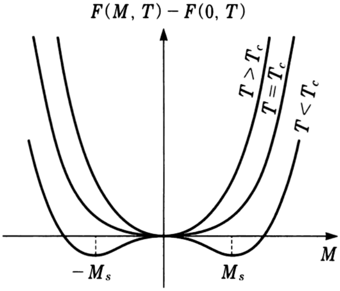
面積に等しい．左辺は等温線 ABLDE と V 軸との挟む領域 ABLDEWQA の面積であるから，(9) は等温線が直線 ALE よりも高圧側にはみだした部分の面積 DELD と，直線の低圧側の部分の面積 ALBA とが等しいことを示す．これが Maxwell の規則である．比容 $v = V/M$ に直すには (9) の両辺を M で割ればよい．A 点および E 点の比容 v_l，v_g は T だけの（または p だけの）関数となる（T が与えられると (1) を解いて p が定まるわけである．p が与えられれば (1) から T が定まる．たとえば水ならば $p = 1\,\mathrm{atm}$ で $T = 100°\mathrm{C}$ となるように）．



(注) 参考のために van der Waals 方程式に Maxwell の規則から定まる水平線 AE（この上の点は気相と液相が共存する状態に対応する）を加えて作った状態方程式のレリーフを上の図に示す．

【48】 体積変化は無視できるとし，単位体積当りの自由エネルギー $F(M, T)$ を考える．いま Curie 点の近くを考えるので M は小さいものとみてよい．$F(M, T)$ が M の関数として

$$F(M,\ T) = F(0,\ T) + \alpha(T)\frac{M^2}{2!} + \beta(T)\frac{M^4}{4!} + \cdots \qquad (1)$$



のように展開できるものと仮定する．(M の奇数次の項は現れない．磁化の一つの向きとその反対向きは同等であるとするからである．) 磁場 H が与えられた場合の平衡条件は

$$F(M,\ T) - HM = \min. \tag{2}$$

で，これから $M(H)$ が定まる．まず $T > T_c$ では $H \neq 0$ で（H が大きくないとき）H に比例する磁化 $M = \chi_T H$ が現れるのであるから，(1) の M^2 の項までをとり，(2) により

$$\frac{\partial}{\partial M}\left(\alpha \frac{M^2}{2} - HM\right) = 0, \qquad \therefore \quad M = \frac{H}{\alpha} \tag{3}$$

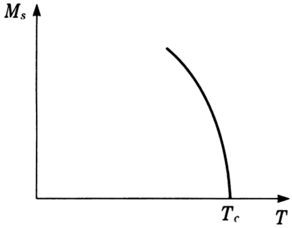
ゆえに

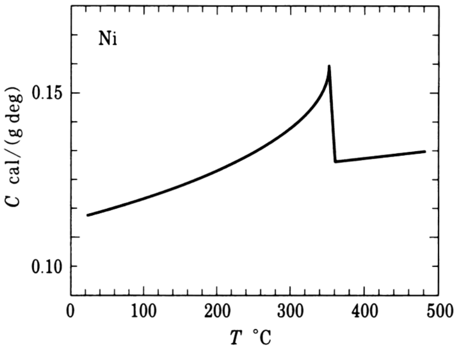
$$\alpha = 1/\chi_T, \qquad \therefore \quad \alpha = (T - T_c)/A \tag{4}$$

$T < T_c$ では (1) の α は負になるから，$F(M,\ T)$ を M について描くと，$M = 0$ は極大になる．もし $\beta > 0$ であれば M^4 の項のために $F(M,\ T)$ は $M \neq 0$ に極小二つをもつようになる（前頁の右下の図を見よ)．$H = 0$ ではこの極小が自発磁化 M_s を与えることになる．Curie 温度の近くだけを見るためには $\beta(T) \sim \beta(T_c)$ とおいてよい．したがって

$$\alpha M_s + \frac{1}{6}\beta M_s^3 = 0, \qquad \therefore \quad M_s = \sqrt{-\frac{6\alpha}{\beta}} \cong \left\{\frac{6(T_c - T)}{A\beta(T_c)}\right\}^{1/2} \tag{5}$$

が $T \lesssim T_c$ の自発磁化の様子を与える（下の左図)．





したがって $H = 0$ の場合

$$T > T_c \text{ では } M = 0, \qquad F(T) = F(0,\ T) \tag{6a}$$

$$T < T_c \text{ では } M = M_s, \qquad F(T) = F(0,\ T) - \frac{3}{2}\frac{\alpha^2}{\beta} + \cdots \tag{6b}$$

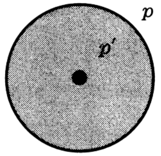
これから $S = -\partial F/\partial T$，$C = T\,\partial S/\partial T = -T\,\partial^2 F/\partial T^2$ を計算する．比熱の不連続は (6b) の第 2 項に由来する．これから

$$\Delta C = C_{T_c-0} - C_{T_c+0} = 3T_c/\{A^2\beta(T_c)\} \tag{7}$$

が得られる．上の右図は比熱の変化の模様を定性的に示す．

【49】 半径 r の水滴の中心に半径 a，電荷 e の粒子（イオン）があるとする．水の誘電率を ε とすると，中心から ρ の距離では電場 $E = e/(\varepsilon\rho^2)$ がはたらく．第 3 章問題 [29] でやったように，この電場による分極のため，水の自由エネルギーは単位体積当り，

$-(\varepsilon-1)E^2/(8\pi)$ だけ低くなる．これを水滴の全体積について積分すればイオンの存在による水滴の自由エネルギーの変化 ΔF は



$$\Delta F = -\int_a^r \frac{(\varepsilon-1)}{8\pi}\frac{e^2}{\varepsilon^2\rho^4}4\pi\rho^2\,d\rho$$
$$= -\frac{e^2}{2\varepsilon}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\left(\frac{1}{a}-\frac{1}{r}\right)$$
$$= e^2\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\Big/(2r\varepsilon) + \text{const.} \qquad (1)$$

水滴を含む適当に大きな部分を着目する系と考え，その他の水蒸気を外界として熱平衡条件 (3.28) を書こう：

$$\delta U - T\,\delta S + p\,\delta(V'+V'') - \mu\,\delta(N'+N'') > 0$$

ただし液相を一つのダッシュで区別した．δU に静電エネルギーも考慮した (4.8) を入れると，これは結局

$$(p-p')\,\delta V' + \gamma\,\delta\sigma + \{\mu'(T,\ p') - \mu''(T,\ p)\}\,\delta N' + \delta\left\{\frac{e^2}{2r\varepsilon}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\right\} \geqq 0$$

となる．ε の密度変化を無視し，$d\sigma = \dfrac{2}{r}\,dV'$，$dr = \dfrac{1}{4\pi r^2}\,dV'$ の関係を用いると，この式はさらに，

$$\left\{-p' + p + \frac{2\gamma}{r} - \frac{e^2}{8\pi\varepsilon r^4}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right)\right\}\delta V' + \{\mu'(T,\ p') - \mu''(T,\ p)\}\,\delta N' \geqq 0$$

と書きかえられよう．平衡状態では

$$p' = p + \frac{2\gamma}{r} - \frac{e^2}{8\pi\varepsilon r^4}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}\right) \qquad \text{(J. J. Thomson の式)} \qquad (2)$$

および

$$\mu'(T,\ p') = \mu''(T,\ p)$$

が成り立つ．この 2 式から限界半径 r が決まるわけである．

注意すべきことは，平面境界に対しての飽和蒸気圧は $\mu'(p_s) = \mu''(p_s)$ で定まるが，過飽和 ($\mu'(p) < \mu''(p)$) のみならず，不飽和 ($\mu'(p) > \mu''(p)$) の水蒸気に対しても，r が十分小さい限り（2）によって $p' < p$ であるため，$\mu'(p') < \mu''(p)$ でありうることである ($\partial\mu/\partial p = v > 0$)．すなわち液相の方が安定であって（(§ 4.2, 1) 参照)，水滴は成長しうるのである．この電荷の効果は，大気中で水蒸気が凝結して雲や霧になるとき重要な役割を果たす．Wilson chamber については問題 [35] 解の注を見よ．

【50】 例題 [2] の原理にしたがい例題 [7] にならえばよい．問題 [39] のつづきとして解く．

$$\Delta G/RT \equiv f(\phi) = x_1\bar{G}_1 + x_2\bar{G}_2 - (x_1\bar{G}_1{}^0 + x_2\bar{G}_2{}^0)$$
$$= \frac{1}{r-(r-1)\phi}\left[r(1-\phi)\log(1-\phi) + \phi\log\phi + \frac{rw}{RT}\phi(1-\phi)\right] \qquad (1)$$

(ϕ_2 を ϕ と書いた．以下 x_2 を x と書く)．これを x について描いたグラフが二つの極小をもてば 2 相への分離が起こる．（1）の [ ] の中のはじめの 2 項は $\phi\sim 0$，$\phi\sim 1$ で縦軸に接

し，$0<\phi<1$ で下に凸の曲線であり，第 3 項は $w>0$ ならば上に凸，したがって w/RT が十分大きい場合には，二つの極小とその間の極大が現れる．この条件を吟味する．まず，

$$\frac{d\phi}{dx}=\frac{d}{dx}\frac{rx}{1+(r-1)x}=\frac{\phi^2}{rx^2}, \qquad \therefore \quad \frac{d}{dx}\left(\frac{\varDelta G}{RT}\right)=f'(\phi)\cdot\frac{\phi^2}{rx} \tag{2}$$

ところで

$$f(\phi)=g(\phi)/\{r-(r-1)\phi\}$$

$$g(\phi)=r(1-\phi)\log(1-\phi)+\phi\log\phi+\frac{rw}{RT}\phi(1-\phi) \tag{3}$$

から，

$$f'(\phi)=g'(\phi)/\{r-(r-1)\phi\}+(r-1)g(\phi)/\{r-(r-1)\phi\}^2 \tag{4}$$

$$\begin{aligned} f''(\phi)&=\frac{g''}{r-(r-1)\phi}+\frac{2(r-1)g'}{[r-(r-1)\phi]^2}+\frac{2(r-1)^2g}{[r-(r-1)\phi]^3}\\ &=\frac{g''}{r-(r-1)\phi}+2(r-1)f' \end{aligned} \tag{5}$$

となる．$f'(\phi)=0$ の 3 個の根が一致する条件は $f''(\phi)=0$，$f'''(\phi)=0$ であるが，（5）から，これは $g''(\phi)=0$，$g'''(\phi)=0$ に等価であることが知れる（$f'=0$ により（5）から $g''=0$，（5）をもう一度微分して $f'''(\phi)$ を作り，これを 0 とおくと，$g'''=0$ が出る）．（3）によってこれらの条件を書くと

$$\left.\begin{aligned} \frac{r}{1-\phi}+\frac{1}{\phi}-2\frac{rw}{RT}=0\\ \frac{r}{(1-\phi)^2}-\frac{1}{\phi^2}=0 \end{aligned}\right\} \tag{6}$$

この方程式の根を ϕ_c とする．$0<\phi<1$，$0<1-\phi<1$ により，この第 2 式から $1-\phi_c=-\sqrt{r}\,\phi_c$，$\phi_c=1/(1+\sqrt{r})$，これを第 1 式に入れると

$$\frac{w}{RT_c}=\frac{1}{2}\left(1+\frac{1}{\sqrt{r}}\right)^2 \tag{7}$$

上に述べたように，$w>0$，$T<T_c$（$w/RT>w/RT_c$）の場合に 2 相への分離が起こる．分離した 2 相の濃度 ϕ'，ϕ'' は，$f'(\phi)=0$ から定まる．

第5章　統計力学の原理

前章までに学んだ熱力学は，経験事実から帰納された簡明な基礎法則の上に築き上げられた現象論的な理論体系であった．これに対し，物質の原子的ないし分子的構造とそれを支配する力学法則に立脚し，これと確率論の論理とを結合することによって，微視的世界から巨視的世界へ導く演繹的な方法を用意するのが統計力学である．熱力学の法則の背後にひそむ微視的世界の法則は何か，熱力学はそれからどのように「説明」されるのか，個々の対象はなぜそのような熱力学的特性をもつのか，統計力学はこれらの問に答える．統計力学の基本原理そのものは，深く考えれば困難な問題を含んでいるが，それに拘泥するのは初学者にとって得策ではない．むしろ統計力学的な考え方に馴れることが肝心である．

基　礎　事　項

§5.1　微視的状態

微視的状態と巨視的状態　　われわれが普通に観測の対象とするものは，極めて多数の原子や分子を含み，一般に極めて大きい力学的自由度をもつ系であるが，普通の観測では温度とか，圧力とか密度とかいった少数の物理量を指定し，それによってその「状態」を記述する．このように粗く指定された状態を巨視的状態という（例：熱力学的状態）．これに対し，少くとも考えの上ではその系の状態を**力学的に可能な限り精密に指定**することができる．そのように指定された状態を微視（的）状態という．

古典統計力学と量子統計力学　　古典力学の上に立つ統計力学を古典統計力学，量子力学の上に立つ統計力学を量子統計力学という．原子的世界の力学は量子力学であるから，正しい統計力学は当然，量子統計力学であり，古典統計力学はその一つの近似としての意味しかないともいえるが，しかし，統計力学の基本的な考え方を理解するためには，古典統計力学は今日でも捨て難い教育的価値，また理論的価値をもっている．

古典的位相空間　自由度 f の力学系の一般座標を $(q_1, q_2, \cdots, q_f)$，共役な運動量を $(p_1, p_2, \cdots, p_f)$ とすれば，その系の微視状態は $(q_1, \cdots, q_f, p_1, \cdots, p_f)$ を与えることによって指定される．これら $2f$ 個の変数を座標とする $2f$ 次元の空間を**位相空間**という．位相空間の各点（位相点）は一つの微視状態に対応する．したがって古典統計力学における微視状態は**位相空間における連続集合**を作る．

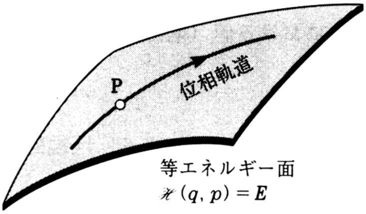
系のハミルトニアンを $\mathscr{H}(q, p)$ とすれば*，系の運動は正準方程式

$$\dot{p}_j = -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_j}, \qquad \dot{q}_j = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_j} \qquad (j = 1, 2, \cdots, f) \tag{5.1}$$

で定められる．時刻 t における系の状態を与える位相点を P_t とすれば，(5.1) は P_t の運動を定める．これを位相空間における**自然運動**という．自然運動による位相点の軌跡を**位相軌道**という．保存系ではエネルギーが一定，

$$\mathscr{H}(q, p) = E \tag{5.2}$$

であるから，位相軌道は (5.2) で決まる等エネルギー面（エルゴード面）の上にある．



5-1 図

量子状態　量子力学では p と q とは同時に精密に測定し得ない（Heisenberg の不確定性原理）から，古典的位相空間は正確な意味を失う．量子統計力学では微視的状態は量子力学的な意味の**状態**である．特に定常的な運動状態は

$$\mathscr{H} \varphi_l = E_l \varphi_l \qquad (l = 1, 2, \cdots) \tag{5.3}$$

で定められる**量子状態** $l = 1, 2, \cdots$ のいずれかである．ここに $\mathscr{H}$ はその系のハミルトニアン，E_l は量子状態 l のエネルギー，φ_l はその量子状態を表す**波動関数**である．

量子統計力学における微視状態の集合は，量子数 l で表示される量子状態の離散的な可付番集合である（統計力学では，いつでも有限な空間の中にある系を考える．その限りでは量子数 l は可付番的である．空間を無限に広げて考える場合も，有限なも

* $q_1, q_2, \cdots, q_f, p_1, p_2, \cdots, p_f$ と書く代りに簡単に q，p と記す．

のの極限として考えるから，一般に上のようにいってさしつかえない)．

§5.2　統計力学的な見方

巨視的に見て一定の状態を保っている系でも，微視的にどの状態にあるかはわからない．むしろ，異なる無数の微視状態にある確率が考えられるだけである，とするのが統計力学の立場である．

物理量の観測値に対する基本的仮定　その系について何かある物理量 A を観測するとする．A は微視的には一つの力学量で，それぞれの微視状態においてある値をもつ．すなわち，古典的には $A(q,p)\equiv A(P)$ （P は位相点），量子的には量子状態 l における値（期待値）*

$$A_l=\int \varphi_l{}^* A\varphi_l\, d\tau \equiv \langle l|A|l\rangle \tag{5.4}$$

がその微視的な値である．巨視的な A の観測値 A_{obs} は，微視的な A のある平均値にちがいない：

$$A_{\text{obs}}=\bar{A} \tag{5.5}$$

微視状態の実現確率　巨視的に与えられた条件のもとに実現可能な微視状態の集りを $\mathfrak{M}$ とする．$\mathfrak{M}$ は古典的には位相空間のある部分領域，量子的には量子状態 l のある集合である．$\mathfrak{M}$ の中の微視状態の実現確率は，

$$\begin{pmatrix}\Delta\Gamma\text{ に含まれる微視状}\\ \text{態のいずれかが実現さ}\\ \text{れる確率}\end{pmatrix}=P_r(\Delta\Gamma)=\int_{\Delta\Gamma} f(P)\,d\Gamma \qquad (\Delta\Gamma\in\mathfrak{M}) \qquad (5.6\,\mathrm{a})^{**}$$

$$\begin{pmatrix}\text{量子状態 } l \text{ が実現され}\\ \text{る確率}\end{pmatrix}=P_r(l)=f(l) \qquad (l\in\mathfrak{M}) \qquad (5.6\,\mathrm{b})$$

を与える**確率密度** $f(P)\equiv f(q,p)$，あるいは**確率** $f(l)$ を与えることによって定まる．$f(P)$，$f(l)$ をしばしば，単に**分布関数**とよぶ．*** 分布関数が与えられれば (5.5) の平均値は，

---

* 次の積分はもちろん，波動関数 φ_l の表示を用いた変数，たとえば q_1，…，q_f について行う．$d\tau$ はそれらの変数の空間の体積要素である．一つの量子状態は，古典的には一つの位相軌道に，したがって A_l は一つの位相軌道上の平均値に対応することに注意せよ．

** 位相空間の体積要素を $d\Gamma$ と記す．$d\Gamma\equiv dq\,dp\equiv dq_1\,dq_2\cdots dq_f\,dp_1\,dp_2\cdots dp_f$．

*** 統計力学では分布関数というときには，数学的な確率論で用いるような厳密な定義を意味していない．

$$A_{\mathrm{obs}} = \bar{A} = \int_{\mathfrak{M}} A(P)\, f(P)\, d\Gamma \tag{5.7a}$$

$$\bar{A} = \sum_{\mathfrak{M}} A_l\, f(l) \tag{5.7b}$$

統計的集団　確率論的な考えを明確にするために，問題にする系と同一構造の系多数を仮想的に想定する．その集団から任意に拾い上げられた一つの系が，ある微視状態にあることの確率は (5.6a) または (5.6b) であるとする．このような**仮想的統計集団**を考えれば，(5.5) は

$$A_{\mathrm{obs}} = A\ \text{の集団平均} \equiv \bar{A} \tag{5.8}$$

と書かれる．

統計的集団はそれを特長づける分布関数によって定義される．もっとも基本的なものは次節のミクロカノニカル集団であるが，種々の物理的条件に応じて種々の統計的集団が考えられる（§5.12，§5.13 参照）．

理想気体 —— $\boldsymbol{\Gamma}$ 空間と $\boldsymbol{\mu}$ 空間　以上の考え方では問題にする系全体を一つの確率的対象として取扱う．これは Gibbs によって明確にされた一般的な統計力学の立場である．これに対して，理想気体またはこれに近い気体を取扱うような場合には，むしろ分子の一つ一つを確率的なものと見て，気体分子全体の集合を実在の統計的集団と見なすことができる．これは統計力学の原型となった気体分子運動論などの立場である．この場合，古典的には1個の分子の位置 $\boldsymbol{x}$ および運動量 $\boldsymbol{p}$ の分布，

気体分子の集団から拾った1個の分子が $\boldsymbol{x}$ と $\boldsymbol{x}+d\boldsymbol{x}$,

$\boldsymbol{p}$ と $\boldsymbol{p}+d\boldsymbol{p}$ の間の座標，運動量をもつ確率 $\equiv f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})\, d\boldsymbol{x}\, d\boldsymbol{p}$

(5.9)

が問題になる．希薄な気体の多くの性質は**分布関数** $f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})$ の知識から導かれる．これは6次元空間 $(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p})$ の中の分布である．この空間をしばしば $\boldsymbol{\mu}$ **空間**とよび，これに対して，一般的な統計力学の立場で考える分子 N 個全体の位相空間を $\boldsymbol{\Gamma}$ **空間**という．

Maxwell 分布　熱平衡状態では十分希薄，高温の気体では分布関数 f は

$$f(\boldsymbol{p}) = \frac{1}{(2\pi mkT)^{3/2}} \exp\left\{-\frac{1}{2mkT}(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)\right\} \tag{5.10}$$

で与えられる．ここに T は絶対温度，m は分子1個の質量，k は Boltzmann 定数

である．この Maxwell 分布はいろいろの方法で導かれる．もっとも一般的な導出は後に述べる（§ 5.15，(5.100) 参照）．

§ 5.3　等重率の原理とミクロカノニカル集団

多数の粒子から成る（一般に自由度の極めて大きい）系を長い時間放置しておくと**熱平衡状態**に達する．この場合，その系のエネルギーは一定であるから，全エネルギー E はある精度 δE をもって定められているとする．これが与えられた巨視的条件である．この条件* のもとに許される微視状態の集合 $\mathfrak{M}(E, \delta E)$ は

古典的には，位相空間において $\mathscr{H} = E$，$\mathscr{H} = E + \delta E$ の 2 枚の等エネルギー曲面に挟まれる殻状の部分空間，

量子的には，$E < E_l < E + \delta E$ をみたすエネルギー固有値をもつ量子状態の集合

である．

等重率の原理　　孤立系の熱平衡状態においては，許される微視状態の集合 $\mathfrak{M}(E, \delta E)$ に属する個々の微視状態はいずれも等しい確率をもって実現される．すなわち，

$$(\text{古典的})\quad f(P) = \text{一定} = 1\Big/\int_{E<\mathscr{H}<E+\delta E} d\Gamma\,,\qquad P \in \mathfrak{M}(E, \delta E) \tag{5.11 a}$$

$$(\text{量子的})\quad f(l) = \text{一定} = 1\Big/\sum_{E<E_l<E+\delta E} 1\,,\qquad l \in \mathfrak{M}(E, \delta E) \tag{5.11 b}$$

ミクロカノニカル集団　　等重率の原理により，(5.11 a) または (5.11 b) で与えられた確率分布をもつ統計的集団をミクロカノニカル集団（小正準集団），この分布を**ミクロカノニカル分布**という．ミクロカノニカル集団は，孤立した系が熱平衡に達している場合を表現する．

古典的な場合 ($\delta E \to 0$)　　古典的には $\delta E \to 0$ の極限をとり，$\mathfrak{M}(E, \delta E)$ の代りにエネルギー E の等エネルギー面上の点集合 $\sigma(E)$ を考えることができる．このとき，(5.6 a)，(5.11 a) の代りに，等エネルギー面の面素片を $d\sigma$ として

$$P_r(\Delta\sigma) = \int_{\Delta\sigma} f(P)\, d\sigma\,,\qquad P \in \sigma(E) \tag{5.12 a}$$

---

*　場合によって，全エネルギーのほか，全運動量，あるいは全角運動量のような運動の定数が全系について定まっていることもある．そのような場合には $\mathfrak{M}$ はさらに制限される．

$$\therefore \quad f(P)\,d\sigma = \frac{d\sigma}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|} \bigg/ \int_{\mathscr{H}=E} \frac{d\sigma}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|} \tag{5.12b}$$

ただし，

$$|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}| = \left[\sum_j \left\{\left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_j}\right)^2 + \left(\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_j}\right)^2\right\}\right]^{1/2}$$

としてよい．(5.7a) は

$$\bar{A} = \int_{\mathscr{H}=E} \frac{A(q,p)\,d\sigma}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|} \bigg/ \int_{\mathscr{H}=E} \frac{d\sigma}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|} \tag{5.13}$$

となる．

エルゴード定理　古典力学的に考えると，孤立系の力学的状態は位相空間の中の位相点の運動として表され，任意の力学量 A はその運動によって刻々に変る量 $A_t = A(P_t)$ として表される．A の観測値 A_{obs} はしたがって A_t のある時間的平均であると考えられる．熱平衡状態で A_{obs} は変らないから，それは十分長い時間についての平均であろう．この意味で

$$A_{\mathrm{obs}} = A_t \text{ の長時間平均} = A(P) \text{ の位相平均 } (5.13) \tag{5.14}$$

という順序で等重率の原理を根拠づける望みがある．この等式の第 2 の部分

$$A_{\text{時間平均}} = A_{\text{位相平均}} \tag{5.15}$$

をエルゴード定理という．これは数学的な問題として ある意味で証明されている．しかしそれが本当に等重率の原理の証明になるかどうかについてはいろいろ議論がある．

量子的には $\delta E \to 0$ とできないこと　量子力学ではエネルギーは観測時間 t に関連して本来

$$(\delta E)_{qu} \sim h/t \tag{5.16}$$

(h = Planck 定数) という不確定をもつから，$\delta E > (\delta E)_{qu}$．$(\delta E)_{qu}$ は小さいが，それでも巨視的な系ではその幅の中に極めて多数の量子状態を含み，したがって統計的に考えることが可能になる．(もし，確実に一つの量子状態にあるというならば統計的に考えることは意味がない!!)

(注意)　エネルギーの不定 δE の存在は必要であるが，その あいまいさ が気になるであろう．しかし，普通の巨視的な系では δE の大きさは結局，熱力学的性質には影響しない (§5.6，(5.27) 以下を見よ)．

§5.4 巨視的状態の熱力学的重率とエントロピー

巨視的状態を指定する変数 考える系の状態を巨視的に指定する変数としてそのエネルギー E (不確定 δE), 系内に存在する各種の粒子の数 N_A, N_B, …, その系を容れる箱の容積 V, そこにはたらく電場など, 外力を指定するパラメータ x, などがある. 系のハミルトニアン $\mathscr{H}$ は, N_A, N_B, …, V, x を含む.

熱力学的重率 量子的に考える. $E(\delta E)$, N_A, N_B, …, V, x の指定された値に対して可能な量子状態の総数を $W(E, \delta E, N, V, x)$ とする. この数 W を巨視状態 (E, N, V, x) の熱力学的重率という. すなわち,

$$(\text{量子的})\quad W(E, \delta E, N, V, x) = \sum_{E<E_l(N,V,x)<E+\delta E} 1 \tag{5.17 a}$$

古典的な熱力学的重率は, 量子統計力学からの極限として定義される. すなわち

$$(\text{古典的})\quad W(E, \delta E, N, V, x) = \int_{E<\mathscr{H}(N,V,x)<E+\delta E} d\Gamma \Big/ \{h^{3(N_A+N_B+\cdots)}\cdot N_A!\,N_B!\cdots\} \tag{5.17 b}$$

位相空間体積 $\int d\Gamma$ を割る因数は, 位相空間と量子状態との対応から導かれるものである (次節参照).

統計力学的なエントロピーの定義 Boltzmann の関係式

$$S(E, N_A, N_B, \cdots, V, x) = k \log W(E, \delta E, N, V, x) \tag{5.18}$$

で定義される S を**統計力学的エントロピー**という. ここに k は Boltzmann 定数. これが熱力学におけるエントロピーに一致することを示すには, すなわち (2.13):

$$dS(E, N_A, N_B, \cdots, V, x) = \frac{1}{T}(dE + p\,dV - \sum X\,dx - \sum \mu_i\,dN_i) \tag{5.19}$$

が成り立つことをいえばよい. これは以下に示される.

(**注意**) エネルギー不確定 δE は普通 S の値には影響しない (§5.6 参照).

§5.5 状態数および状態密度

状態数 エネルギーの 0 を適当にとり,

$$0 \leqq E_1 \leqq E_2 \leqq E_3 \cdots$$

とする．0 と E との間にエネルギーをもつ量子状態の総数 $\Omega_0(E, N, V, x)$ をその系の状態数とよぼう．すなわち

$$\Omega_0(E, N, V, x) = \sum_{0 \leq E_l \leq E} 1 \tag{5.20 a}$$

古典的には

$$\Omega_0(E, N, V, x) = \frac{1}{h^{3(N_A+N_B+\cdots)} N_A!\, N_B! \cdots} \int_{\mathscr{H} \leq E} d\Gamma \tag{5.20 b}$$

状態密度

$$\Omega(E, N, V, x) = \frac{d}{dE}\, \Omega_0(E, N, V, x) \tag{5.21}$$

を状態密度という．δE が小さい場合,

$$\Omega(E, N, V, x)\, \delta E = W(E, \delta E, N, V, x) \tag{5.22}$$

古典的状態(位相積分)(5.20 b) の意味（古典力学と量子力学の対応）　$h \to 0$ の極限で量子力学は古典力学に移行するから，(5.20 b) は (5.20 a) からこの極限操作によって導かれる．しかしその一般的な証明は少し面倒である（第 6 章 問題 [33] 参照）から，ここでは (5.20 b) の一応の説明を与えておく．古典力学と量子力学の対応には二つの要素があり，それぞれが (5.20 b) の 2 種の因子を与える．

（1） **位相空間の量子化**　f 自由度の力学系では，位相空間のある体積要素 $\Delta\Gamma$ の中の古典的微視状態の集合は（(2) に述べることを別として）$h \to 0$ の極限で

$$\Delta\Gamma / h^f \tag{5.23}$$

個の量子状態の集合に対応する（h を有限に止めればこの対応は近似として成り立つ)．これは不確定性原理

$$\Delta p\, \Delta q \sim h$$

により，1 自由度当り h，f 自由度当り h^f の細胞の中にある古典的微視状態が量子的には区別のない一つの微視状態に融合するものとして理解される（問題 [7], [8] 参照)．

（2） **同種粒子の不可弁別性**　量子力学では，**同種粒子は本質的に区別のないもの**と考える．たとえば，二つの同種粒子 1，2 が $(\boldsymbol{p}', \boldsymbol{x}')$，$(\boldsymbol{p}'', \boldsymbol{x}'')$ にある状態と，2 が $(\boldsymbol{p}', \boldsymbol{x}')$ に，1 が $(\boldsymbol{p}'', \boldsymbol{x}'')$ にある状態とは，古典的には区別できるが，量子的には全く同一の状態にすぎない．これから Fermi 統計，Bose 統計という概念が生ま

れるが，$h \to 0$ の極限では，いずれにしてもこの原理は (5.20 b) の第 2 の因子，$1/(N_A!\,N_B!\cdots)$ に導く．たとえば，N 個の同種粒子の系に対して

$$\int\cdots\int_{\mathscr{H}\leq E} d\boldsymbol{p}_1\,d\boldsymbol{x}_1\cdots d\boldsymbol{p}_N\,d\boldsymbol{x}_N/h^{3N}$$

は同種粒子の不可弁別性を考えないときの E 以下の状態数を近似的に与える．位相空間の一点 $\boldsymbol{p}_1$，$\boldsymbol{x}_1$，…，$\boldsymbol{p}_N$，$\boldsymbol{x}_N$ から置換によって生ずる $N!$ 個の古典的状態* は同種粒子の不可弁別性の原理によって同一視されねばならないから，これを $N!$ で割ることになる（もっと厳密な議論は第 6 章 問題［33］の注参照）．

（注意） この原理が量子力学において導入される以前には，$1/N!$ という因子は理解しがたいものであった．にもかかわらず $N!$ で割ることは (5.18) で定義されるエントロピーが正しく示量性の量となるために必要なことである（例題［2］参照）．

§5.6　統計熱力学的に正常な系

巨視的な系の状態数および状態密度の漸近形　　多数の粒子から成る系，または粒子数は不定でも巨視的な体積をもつ系において，状態数 $\Omega_0(E)$ は普通 次の性質をもつ．その場合，その系は**統計熱力学的に正常**であるということにする．

（1） 粒子数 N（または体積 V）が大きいとき，状態数 Ω_0 は漸近的に

$$\Omega_0 \sim \exp\left\{N\,\phi\!\left(\frac{E}{N}\right)\right\} \quad \text{または} \quad \exp\left\{V\,\psi\!\left(\frac{E}{V}\right)\right\} \tag{5.24 a}$$

$$\Omega_0 \sim \exp\left\{N\,\phi\!\left(\frac{E}{N},\frac{V}{N}\right)\right\} \quad \text{または} \quad \exp\left\{V\,\psi\!\left(\frac{E}{V},\frac{N}{V}\right)\right\} \tag{5.24 b}$$

という形をもつ．E/N（または E/V）を $O(1)$ の量としたとき ϕ は $O(1)$ の量**（ψ についても同様）また

$$\phi > 0\,, \qquad \phi' > 0\,, \qquad \phi'' < 0 \tag{5.25}$$

（2） したがって

$$\Omega = d\Omega_0/dE = \phi' \exp(N\phi) > 0$$
$$d\Omega/dE = (\phi'^2 + \phi''/N)e^{N\phi} \sim \phi'^2 e^{N\phi} > 0 \tag{5.26}$$

---

* $(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{x}_1)$，…，$(\boldsymbol{p}_N, \boldsymbol{x}_N)$ のうちにたまたま同一の値の組が含まれていれば，置換によって生ずる古典的状態は $N!$ よりも少ないが，$h \to 0$ の極限を考える限りはそのような場合は無視してよい．

** $x \to \infty$ のとき，$\lim_{x\to\infty} y/x =$ 有限 $\neq 0$，$\lim_{x\to\infty} z/x = 0$ ならば $y = O(x)$，$z = o(x)$ としるす．

N（または V）が大きいとき，Ω_0，Ω はともにエネルギー E の増大とともに，**極めて急激に**増加する．

これらの性質を一般的に証明することは，ここではしない．もしこれらが成り立たない系があれば，それらは巨視的に普通の熱力学的な系とは非常にちがった振舞をする（例題［4］参照）．

正常な系の統計力学的エントロピー　(5.24) ～ (5.26) により，(5.18) で定義された統計力学的エントロピーについて次のことがわかる：

（**1**）
$$S = k\log[\Omega(E)\,\delta E] \cong k\log\Omega_0(E) = kN\phi \tag{5.27}$$

この誤差は $o(N)$（または $o(V)$）で巨視的な系（N, V, t 大）については無視される．

（**2**）
$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \tag{5.28}$$

として統計力学的温度 $T(E)$ を定義すると，

$$T(E) = 1/(k\phi') > 0 \tag{5.29}$$

これが熱力学的温度に一致することは後にわかる（§5.9 参照）．

エネルギーの幅とエントロピーの定義　(5.24) ～ (5.26) によれば $\Omega_0(E)$ は単調に増加する正の量であるから，

$$\Omega(E)\,\delta E < \Omega_0(E) < \Omega(E)\,E$$

$$\therefore \quad S = k\log[\Omega(E)\,\delta E] < k\log\Omega_0(E) < k\log[\Omega(E)\,E]$$

ところで (5.24)，(5.25) によれば，$E = O(N)$ として

$$k\{\log[\Omega(E)\,E] - \log\Omega_0(E)\} = k\log(E\phi') = O(\log N) = o(N) \quad (\text{または } o(V))$$

また

$$k\{\log[\Omega(E)\,E] - \log[\Omega(E)\,\delta E]\} = k\log(E/\delta E) = o(N) \quad (\text{または } o(V))$$

と考えてよい* から，(5.27) が成り立つ．

---

* $\log(E/\delta E) = O(N) = \alpha N$ とすると，$\delta E = Ee^{-\alpha N}$，不確定関係 (5.16) によれば，観測時間 t は，$t \sim h/\delta E = (h/E)e^{\alpha N}$，$\alpha = O(1)$ とすれば，この t は巨視的な体系に対して天文学的に大きくなる．したがって普通の大きさの t に対して δE はそんなに小さくはなく，$\log(E/\delta E) = o(N)$（すなわち $\alpha = o(1)$）とみてよい．

§5.7 二つの系の接触

§1.3 に述べた熱力学的接触は統計力学では次のように考えられる.

（1） **仕事源との機械的接触**　考える系に対し，外界が単に力を作用する源と考えられる場合，その力学的（または電磁気的）作用はその系のハミルトニアン $\mathscr{H}(q, p, x)$ で表される．ここに x は外界と系との相互作用を表す座標（たとえば気体を入れた箱に備えつけられたピストンの位置）であって，外力が作用する相手の座標，すなわち，その系の変数とみられる．

$$X = \partial \mathscr{H}(q, p, x)/\partial x \tag{5.30}$$

は，その系が外界に作用する力学的な力である．

（2） **二つの系の熱的接触**　それぞれハミルトニアン $\mathscr{H}_{\mathrm{I}}$, $\mathscr{H}_{\mathrm{II}}$ をもつ系 I, II が接触し，相互作用 $\mathscr{H}'$ をもつとすれば，合成系 I + II のハミルトニアンは

$$\mathscr{H}_{\mathrm{I+II}} = \mathscr{H}_{\mathrm{I}} + \mathscr{H}_{\mathrm{II}} + \mathscr{H}' \tag{5.31}$$

$\mathscr{H}'$ が次の二つの条件を満たす場合，I と II とは熱的に接触するという．

a） $\mathscr{H}'$ は十分小さく，合成系 I + II の一つの微視状態 l は，部分系 I, II それぞれの微視状態 l', l'' を指定することによって表され，そのエネルギー E_l は部分系のエネルギーの和で十分よく近似される．すなわち

$$l = (l', l''), \qquad E_l = E_{l'}^{\mathrm{I}} + E_{l''}^{\mathrm{II}} \tag{5.32}$$

b） しかし，$\mathscr{H}'$ の存在のために I, II の間に**エネルギー交換**が十分ひんぱんに起こり，任意の初期状態にある I, II を接触させて十分時間が経てば，与えられた全エネルギーに対して許される合成系 I + II の微視状態 (l', l'') のおのおのは等重率の原理にしたがって同等の確率をもって現れるような最終状態に達する．これを二つの系の**統計的平衡**という．熱力学における熱平衡の概念に対応する．ここに二つの系は空間的に分れた二つの系であってもよし，一つの系の 2 種の自由度の群であってもよい．

（3） **質量的接触**　（2）と同様の二つの系の相互作用 $\mathscr{H}'$ が，**物質粒子の交換**を可能にし，しかも，合成系の状態に対し，

$$(N, l) = (N'l', N''l''), \qquad E_l(N) = E_{l'}^{\mathrm{I}}(N') + E_{l''}^{\mathrm{II}}(N'') \tag{5.33}$$ *

* N', N'' は総数 N 個の物質粒子の部分系 I, II へのある分配．$E_{l'}^{\mathrm{I}}(N')$ 等はその系に N' 個の粒子がある場合のある量子状態のエネルギーの意．

という近似をよく成り立たせる（ほど弱い）場合，その相互作用を両者の質量的接触という．

（4） **圧力をおよぼし合う二つの系**　二つの系の間の壁がすべる壁であれば，二つの系の間に**体積の交換**が可能になる．もしこの壁がエネルギー，粒子の交換を許さないなら，これはむしろ純機械的接触の一つの場合であるが，（3）と同様に

$$(V, l) = (V'l', V''l''), \qquad E_l(V) = E_{l'}{}^{\mathrm{I}}(V') + E_{l''}{}^{\mathrm{II}}(V'') \tag{5.34}$$

と考えることを許すような相互作用とみてもよい．

§5.8 準静的断熱過程

統計力学における準静的断熱過程　考える系が仕事源と機械的接触をもつ場合（§5.7，（1）），$\mathscr{H}(q, p, x)$ に含まれる座標 x が**極めてゆっくり**変化する過程.*

$$\mathscr{H}(q, p, x) \ \rightarrow \ \mathscr{H}(q, p, x + \Delta x), \qquad dx/dt \ \rightarrow \ 0 \tag{5.35}$$

力学における断熱定理　上記の（準静的）断熱過程において不変に保たれる力学量を**断熱不変量**という．特に $\Omega_0(\boldsymbol{E}, \boldsymbol{x})$ **が断熱不変量**であることは，簡単な力学系については容易に証明される．すなわち

$$\Omega_0(E, x) = \Omega_0(E + dE, x + dx) \qquad (dx/dt \rightarrow 0) \tag{5.36}$$

ここに dE は x の断熱的増加 dx に際してのその系のエネルギーの増加で，

$$dE = \langle X \rangle_{\text{時間的平均}}\, dx = \bar{X}\, dx \tag{5.37}$$

が成り立つ．ここに $\bar{X}$ は X の位相平均，すなわちミクロカノニカル分布についての平均である．

統計力学における断熱定理　統計力学で取扱うような系について上記の純力学的断熱定理がそのまま意味をもつかどうかは問題であるが，その議論には立ち入らず，(5.36)，(5.37) を統計力学的にも認めることにする（問題［34］参照）．したがって準静的断熱過程について (5.36)，(5.27) により，

$$dS/dx = 0 \qquad (dx/dt \rightarrow 0) \tag{5.38}$$

（なお，問題［34］を見よ），すなわち（断熱可逆過程について）

$$dS = \frac{\partial S}{\partial E}\, dE + \frac{\partial S}{\partial x}\, dx = 0, \qquad dE = \bar{X}\, dx \tag{5.39}$$

---

* 力学では，しばしばこれを単に断熱過程という．

これから，統計力学的な力（X の平均値）を与える公式

$$\bar{X} = \left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)_S \tag{5.40}$$

$$\bar{X} = -\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_E \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_x = -\,T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_E \tag{5.41}$$

が得られる．ここに T は統計力学的温度(5.28)．また一般に

$$dS = \frac{1}{T}(dE - \bar{X}\,dx) \tag{5.42}$$

§5.9　接触する二つの系の平衡

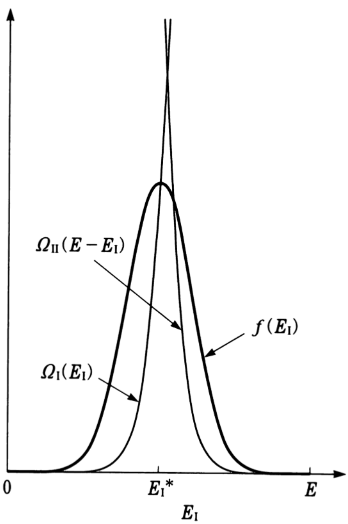
熱的に接触する二つの系の間のエネルギー分配　(5.32)で表される合成系 I + II を孤立系とみて等重率の原理（§5.3 参照）を適用し，系 I，II がそれぞれエネルギー $E_{\rm I}$，$E_{\rm II}$ ($E_{\rm I} + E_{\rm II} = E$) をもつことの確率を求める．I，II それぞれの状態密度を $\Omega_{\rm I}$，$\Omega_{\rm II}$，I + II の状態密度を Ω とすれば，

$$\begin{aligned}\Omega(E)\,\delta E &= \iint_{E<E_{\rm I}+E_{\rm II}<E+\delta E} \Omega_{\rm I}(E_{\rm I})\,\Omega_{\rm II}(E_{\rm II})\,dE_{\rm I}\,dE_{\rm II} \\ &= \delta E\int \Omega_{\rm I}(E_{\rm I})\,\Omega_{\rm II}(E - E_{\rm I})\,dE_{\rm I}\end{aligned} \tag{5.43}$$

I が $E_{\rm I}$ と $E_{\rm I} + dE_{\rm I}$ の間のエネルギーをもつことの確率は

$$f(E_{\rm I})\,dE_{\rm I} = \frac{\Omega_{\rm I}(E_{\rm I})\,\Omega_{\rm II}(E - E_{\rm I})\,dE_{\rm I}\delta E}{\Omega(E)\,\delta E}$$

$$\left(\int f(E_{\rm I})\,dE_{\rm I} = 1\right) \tag{5.44}$$



5-2 図

最も確からしいエネルギー分配

(5.44)は I + II が統計的平衡（熱平衡）にある場合のエネルギー分配の確率を与える．$\Omega_{\rm I}(E_{\rm I})$ は $E_{\rm I}$ とともに極めて急激に増大し (5.26)，$\Omega_{\rm II}(E - E_{\rm I})$ は極めて急激に減少するから，ある分配

E_{I}^*，$E_{\mathrm{II}}^* = E - E_{\mathrm{I}}^*$ でこの確率は**極めて鋭い極大**をもつ．E_{I}^*，E_{II}^* は I + II の熱平衡状態で**ほとんど確実**に期待される分配である．これを与える条件は

$$\Omega_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}})\,\Omega_{\mathrm{II}}(E - E_{\mathrm{I}})\,dE_{\mathrm{I}}\,\delta E = \max. \tag{5.45}$$

(5.27) により，これは次の条件に等しい：

$$S_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}) + S_{\mathrm{II}}(E - E_{\mathrm{I}}) = \max. \tag{5.46 a}$$

すなわち

$$\frac{\partial S_{\mathrm{I}}}{\partial E_{\mathrm{I}}} = \frac{\partial S_{\mathrm{II}}}{\partial E_{\mathrm{II}}} \qquad (E_{\mathrm{I}}^* + E_{\mathrm{II}}^* = E) \tag{5.46 b}$$

あるいは (5.28) により，

$$T_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^*) = T_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}^*), \qquad E_{\mathrm{I}}^* + E_{\mathrm{II}}^* = E \tag{5.47}$$

質量的接触をもつ二つの系の平衡　二つの系 I，II の間に粒子の交換が可能である場合，ある種の粒子（総数 N）の I，II への分配 N_{I}，N_{II} の確率は，(5.44) と同様に考えればよい．すなわち

$$f(E_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}})\,dE_{\mathrm{I}} = \frac{\Omega_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}})\,\Omega_{\mathrm{II}}(E - E_{\mathrm{I}}, N - N_{\mathrm{I}})\,dE_{\mathrm{I}}\,\delta E}{\Omega(E, N)\,\delta E} \tag{5.48}$$

は，I にエネルギー E_{I}，粒子 N_{I} 個が分配される確率を与える．ただし

$$\Omega(E, N)\,\delta E = \delta E \sum_{N_{\mathrm{I}}=0}^{N} \int \Omega_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}})\,\Omega_{\mathrm{II}}(E - E_{\mathrm{I}}, N - N_{\mathrm{I}})\,dE_{\mathrm{I}} \tag{5.49}$$

は合成系 I + II の熱力学的重率，$\Omega_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}})\,dE_{\mathrm{I}}$ は I が E_{I}，N_{I} をもつことの熱力学的重率である．**最も確からしい分配**は (5.45)，(5.46)，(5,47) と同様に考え，

$$\left.\begin{aligned} &S_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}, N_{\mathrm{I}}) + S_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}, N_{\mathrm{II}}) = \max. \\ &E_{\mathrm{I}} + E_{\mathrm{II}} = E, \qquad N_{\mathrm{I}} + N_{\mathrm{II}} = N \end{aligned}\right\} \tag{5.50}$$

の条件から，温度が等しいこと (5.47)，および

$$\frac{\mu_{\mathrm{I}}}{T_{\mathrm{I}}}(E_{\mathrm{I}}^*,\ N_{\mathrm{I}}^*) = \frac{\mu_{\mathrm{II}}}{T_{\mathrm{II}}}(E_{\mathrm{II}}^*,\ N_{\mathrm{II}}^*), \qquad N_{\mathrm{I}}^* + N_{\mathrm{II}}^* = N \tag{5.51}$$

で与えられる．ここに**化学ポテンシャル** μ は

$$\left(\frac{\partial}{\partial N} S(E, N)\right)_E = -\frac{\mu}{T} \tag{5.52}$$

によって定義される．

圧力をおよぼし合う二つの系の平衡　§5.7 (4) に述べたように二つの系 I，II の境界が動き得て，体積の交換が可能である場合，最も確からしい分配 V_{I}，V_{II} を決

める条件は

$$\frac{p_{\mathrm{I}}}{T_{\mathrm{I}}}(E_{\mathrm{I}}^*, N_{\mathrm{I}}^*, V_{\mathrm{I}}^*) = \frac{p_{\mathrm{II}}}{T_{\mathrm{II}}}(E_{\mathrm{II}}^*, N_{\mathrm{II}}^*, V_{\mathrm{II}}^*), \qquad V_{\mathrm{I}}^* + V_{\mathrm{II}}^* = V \tag{5.53}$$

で与えられる．ここに

$$\left(\frac{\partial}{\partial V} S(E, N, V)\right)_{E,N} = \frac{p}{T} \tag{5.54}$$

この導出は前の二つの場合と同様である．（熱の交換があれば，もちろん (5.47) も成り立つ．）

平衡にある系のエントロピーの相加性　　系 I，II の合成系 I + II に対し，一般に I，II が統計熱力学的に正常であれば，

$$S_{\mathrm{I+II}}(E, N, V) = S_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^*, N_{\mathrm{I}}^*, V_{\mathrm{I}}^*) + S_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}^*, N_{\mathrm{II}}^*, V_{\mathrm{II}}^*) \tag{5.55}$$

ここに E_{I}^* 等は最も確からしい分配を表す（I，II の間の接触の種類により，交換を許されない量は固定されたものとする）．(5.55) は熱平衡にある系 (I + II) のエントロピーが部分系のエントロピーの和で与えられることを示す（例題［5］参照）．

新しい平衡の成立によるエントロピーの増加　　分離された系 I，II にあらかじめ，E_{I}^*，N_{I}^*，V_{I}^*，E_{II}^*，N_{II}^*，V_{II}^* とは異なる分配 $(E_{\mathrm{I}}^0, N_{\mathrm{I}}^0, V_{\mathrm{I}}^0, E_{\mathrm{II}}^0, N_{\mathrm{II}}^0, V_{\mathrm{II}}^0)$ を与えておき，次にこれを接触させ，新しい平衡の成立を許す．この状態では全体のエントロピーは

$$\begin{aligned} S_{\mathrm{I+II}}(E, N, V) &= S_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^*, N_{\mathrm{I}}^*, V_{\mathrm{I}}^*) + S_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}^*, N_{\mathrm{II}}^*, V_{\mathrm{II}}^*) \\ &\geqq S_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^0, N_{\mathrm{I}}^0, V_{\mathrm{I}}^0) + S_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}^0, N_{\mathrm{II}}^0, V_{\mathrm{II}}^0) = S_{\mathrm{initial}} \end{aligned} \tag{5.56}$$

再び I，II を分離すれば，ほとんど確実に分配 $(E_{\mathrm{I}}^*, N_{\mathrm{I}}^*, V_{\mathrm{I}}^*, E_{\mathrm{II}}^*, N_{\mathrm{II}}^*, V_{\mathrm{II}}^*)$ を得るから

$$S_{\mathrm{final}} = S_{\mathrm{I}}(E_{\mathrm{I}}^*, N_{\mathrm{I}}^*, V_{\mathrm{I}}^*) + S_{\mathrm{II}}(E_{\mathrm{II}}^*, N_{\mathrm{II}}^*, V_{\mathrm{II}}^*) \geqq S_{\mathrm{initial}} \tag{5.56'}$$

すなわち，I，II を接触させることによりエントロピーは増加する．ただ I，II が始めから**平衡にある**（最初の分配 = 最も確からしい分配）ときにはエントロピーは変らない．接触させた後に分離すれば**ほとんど確実**にエントロピーは増加する．分離された系は**ほとんど確実に**平衡にある．

§5.10 熱力学の基本法則

熱力学第1法則は，エネルギー保存原理を満たす力学法則から出発する統計力学にとってはいわば自明の理である．内部エネルギー U は，系のエネルギー E の意味であり，したがって一つの状態量である．

エントロピー　定義 (5.27)，(5.28)，(5.52)，(5.54) により，

$$dS = \frac{1}{T}(dE + p\,dV - \bar{X}\,dx - \mu\,dN) \tag{5.57}$$

を満たす．これは一般に二つの平衡状態 (E, V, x, N) と $(E + dE, V + dV, x + dx, N + dN)$ のエントロピーの差を与える．これらの状態の間の変化が特に準静的に行われる場合

$$dE = -p\,dV + \bar{X}\,dx + \mu\,dN + d'Q \tag{5.58}$$

と書けば

$$d'Q = T\,dS \tag{5.59}$$

はその過程において外界からこの系へ与えられた熱量を表す．($\because$　(5.58) の始めの3項は外界から与えられた仕事および物質の流入によるエネルギー変化を表すから，最後の項はそれ以外の形，すなわち熱としてのエネルギー流入にほかならない．)

温度　(5.28) で定義された温度 $T(E)$ は，熱力学的絶対温度に一致し，したがって統計力学的エントロピーは熱力学的エントロピーに一致する（ただし，統計力学的エントロピーは付加定数の任意性なしに定義されている）．なぜならば第一に，(5.47) に示されたように $T(E)$ は二つの系の熱平衡の条件を与えるものであり（温度の一般的特性），第二に (5.59) により準静的過程における熱量 $d'Q$ の積分分母となるからである．これから T は§2.5の絶対温度の定義に一致することがわかる．

熱力学第2法則は統計力学によって確率的に解釈される．ある禁止（たとえば二つの系の相互作用を断つ）を解いたとき（二つの系を接触させる），全系のエントロピーはほとんど確実に増大する：(5.56)′，したがって，熱力学第2法則に違反する現象はほとんど確実に起こらない．

考える系と外界との接触によって起こる変化はほとんど確実に

$$dS + dS_e \geqq 0 \tag{5.60}$$

を満たす．外界は大きくその変化は準静的であるとし，またその温度は系の温度に等

しいとすれば $dS_e = d'Q/T$，したがって ほとんど確実に

$$T\,dS \geqq d'Q \tag{5.61}$$

これは (2.21) にほかならない．

熱力学第 3 法則　エントロピーは (5.18) によって絶対的に定義され，$S \geqq 0$ ($W \geqq 1$) である．量子力学的な実際の力学系では一般に最低エネルギーの状態が存在するが，有限な密度をもつ系では $\log \Omega(E)$ は $E \to 0$ （最低値）とともに系の大きさ（N または V）によらない値に近づく．すなわち $S \to 0\,(E \to 0)$ は実在の物理的対象について (5.18) の定義にもとづく量子力学的な帰結である．ただし，これは実際にエントロピーを測定した場合に $T \to 0$ で $S \to 0$ となることを保証してはいない．$T \to 0$ では物質粒子の運動がおそくなるため，必ずしも最低エネルギーの状態が実現されないことがある．そのような**凍結**がある場合，実測される S は $T \to 0$ で 0 ではない有限値に近づく（例，ガラス）．

§5.11　最も確からしい状態，ゆらぎ

確率とエントロピー　E，N，V のほかに考える系の状態を**巨視的**ないし**半巨視的**に指定する変数を $\alpha\,(\alpha_1, \alpha_2, \cdots)$ とする．状態 (E, N, V, α) の熱力学的重率を $W(E, N, V, \alpha)$ とすれば，その状態の実現確率 $P(\alpha)$ は等重率の原理により

$$P(\alpha) = \frac{W(E, N, V, \alpha)}{\sum_\alpha W(E, N, V, \alpha)} = C\, e^{S(E,N,V,\alpha)/k} \tag{5.62}$$

で与えられる．ここに

$$S(E, N, V, \alpha) = k \log W(E, N, V, \alpha) \tag{5.63}$$

は状態 (E, N, V, α) のエントロピーである．

最も確からしい値 α^* と平均値 $\bar{\alpha}$ は，普通**一致**する．なぜならば，α^* における確率 $P(\alpha^*)$ の極大は**考える系が大きい限り**極めて鋭いからである．α^* は $P(\alpha^*) =$ 極大，すなわち

$$S(E, N, V, \alpha) = \max., \qquad \alpha = \alpha^* \tag{5.64}$$

すなわち

$$\partial S(E, N, V, \alpha_1{}^*, \alpha_2{}^*, \cdots)/\partial \alpha_j{}^* = 0\,, \qquad j = 1,\ 2,\ \cdots \tag{5.65}$$

から決まる．

拘束条件がある場合　変数 α_1，α_2，… の間に拘束条件

$$\Phi_n(\alpha_1, \alpha_2, \cdots) = 0\,, \qquad n = 1,\ 2,\ \cdots \tag{5.66}$$

が課せられている場合には，α^* を決める条件は (5.66) および

$$\frac{\partial S}{\partial \alpha_j} + \sum_n \lambda_n \frac{\partial \Phi_n}{\partial \alpha_j} = 0\,, \qquad j = 1,\ 2,\ \cdots \tag{5.67}$$

で与えられる．$\lambda_n\,(n = 1, 2, \cdots)$ は Lagrange の未定乗数である．

ゆらぎ　(5.62) により

$$P(\alpha') = C' \exp\left[\frac{1}{k}\{S(E, N, V, \alpha^* + \alpha') - S(E, N, V, \alpha^*)\}\right] \tag{5.68}$$

は α の最も確からしい値 α^* からの**はずれ** α_1'，α_2'，… が実現される確率を与える．α を連続変数とし，かつ α' のあまり大きくない値に限れば

$$P(\alpha_1', \alpha_2', \cdots)\, d\alpha_1'\, d\alpha_2' \cdots = C' \exp\left(\frac{1}{2k} \sum \frac{\partial^2 S}{\partial \alpha_i^*\, \partial \alpha_j^*} \alpha_i'\, \alpha_j'\right\} d\alpha_1'\, d\alpha_2' \cdots$$

(5.69)*

§5.12　カノニカル分布

カノニカル分布　体積 V，粒子 N_A，N_B，… 個をもつ一つの系が，温度 T の熱浴と接触している場合，その系の各微視状態の実現確率は

(古典的)
$$P_r(d\Gamma) = \frac{1}{\prod N_A!\, h^{3N_A}}\, e^{-\beta \mathscr{H}_N}\, \frac{d\Gamma}{Z_N} \tag{5.70 a}$$

(量子的)
$$P_r(l) \equiv f(l) = \frac{e^{-\beta E_{N,l}}}{Z_N} \tag{5.70 b**}$$

ただし

$$\beta = 1/kT\,, \qquad k = \text{Boltzmann 定数}$$

で与えられる．この分布を**カノニカル分布**，これで規定される統計的集団を**カノニカル集団**という．ここに考える系は自由度の小さい系でもよいし，また自由度の大きい巨視的な系でもよい．(5.70 a)，(5.70 b) の Z_N は

---

* 一般には，α_1'，α_2'，…についての重率 $w(\alpha_1', \alpha_2', \cdots)$ が別に掛かる．w をどうとるかは α_1，α_2，… という変数の性質による．それらが力学的変数 (q, p) で表されているならば，w は元来，等重率の原理から定まる．

** $\mathscr{H}_N$ は粒子 N_A，N_B，… を含む系のハミルトニアン，$E_{N,l}$ はその l 番目の量子状態のエネルギー．

（古典的）
$$Z_N = \frac{1}{\prod N_A!\,h^{3N_A}} \int e^{-\beta \mathscr{H}_N}\, d\Gamma \tag{5.71 a}$$

（量子的）
$$Z_N = \sum_l e^{-\beta E_{N,l}} \tag{5.71 b}$$

一般に

$$Z_N = \int_0^\infty e^{-\beta E}\, \Omega(E)\, dE \tag{5.71 c}$$

で定義され，**分配関数**とよばれる．

（注意）　(5.70 a)の因子 $1/\prod(N_A!\,h^{3N_A})$ は§5.5の説明にしたがい，古典的取扱いを量子的取扱いに対応させるためのものである．

カノニカル分布の導出　　熱浴の状態密度を $\Omega(E)$ とする．考える系と熱浴との合成系について全エネルギーを E_t，考える系のある量子状態 l のエネルギーを E_l とすれば $(E_t = E + E_l)$，等重率の原理により，量子状態 l の実現確率は，l が指定された場合の微視状態の数 $\Omega(E_t - E_l)\,\delta E$ に比例する．

$$\therefore \quad f(l) \propto \Omega(E_t - E_l)\,\delta E \propto \frac{\Omega(E_t - E_l)\,\delta E}{\Omega(E_t)\,\delta E}$$
$$= \exp\left[\{S(E_t - E_l) - S(E_t)\}/k\right] \tag{5.72}$$

ところで熱浴は非常に大きいから $E_t \gg E_l$ としてよい．ゆえに

$$S(E_t - E_l) - S(E_t) = -E_l \frac{\partial S}{\partial E} + \frac{1}{2} E_l^2 \frac{\partial^2 S}{\partial E^2} + \cdots \Big|_{E=E_t}$$
$$= -\frac{E_l}{T}\left\{1 + \frac{E_l}{2CT} + \cdots\right\}\Big|_{E=E_t}$$

ただし $T = (\partial S/\partial E)^{-1}$ は熱浴の温度，$C = \partial E/\partial T$ は熱浴の熱容量，熱浴が大きいため $E_l \ll CT$，また…と書いた残りも小さい．これらは省略してよいから，(5.72)は

$$f(l) \propto e^{-E_l/kT}$$

§5.13　一般的なカノニカル分布

$T-\mu$ 分布（グランドカノニカル分布）　　体積 V のある系が，温度 T の熱源，粒子 A，B，… について化学ポテンシャル μ_A，μ_B，… をもつ質量源に接触しているとすれば，その系に含まれる粒子数も確率的である．この系が粒子 N_A，N_B，… を含み，そのある微視状態に存在する確率は，

(古典的) $$P_r(N, d\Gamma) = \frac{1}{\prod N_A!\, h^{3N_A}} e^{-\beta(\mathscr{H}_N - \sum N_A\mu_A)} \frac{d\Gamma}{\Xi} \tag{5.73 a}$$

(量子的) $$P_r(N, l) = \frac{e^{-\beta(E_{N,l} - \sum N_A\mu_A)}}{\Xi} \tag{5.73 b}$$

で与えられる．ここに Ξ は**大分配関数**（または T - μ 分配関数とよぼう）とよばれ，次のように定義される：

(古典的) $$\Xi = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \cdots \frac{1}{\prod N_A!\, h^{3N_A}} \int e^{-\beta(\mathscr{H}_N - \sum N_A\mu_A)}\, d\Gamma \tag{5.74 a}$$

(量子的) $$\Xi = \sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \cdots \sum_{l} e^{-\beta(E_{N,l} - \sum N_A\mu_A)} \tag{5.74 b}$$

あるいは一般に

$$\Xi = \left(\sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \cdots\right) e^{\beta N_A\mu_A} \cdot e^{\beta N_B\mu_B} \cdot \cdots \cdot Z_N$$
$$= \left(\sum_{N_A=0}^{\infty} \sum_{N_B=0}^{\infty} \cdots\right) \lambda_A{}^{N_A} \cdot \lambda_B{}^{N_B} \cdot \cdots \cdot Z_N \tag{5.74 c}$$

ここに

$$\lambda_A = e^{\beta\mu_A}, \qquad \cdots$$

は**絶対活動度**．μ_A の代りにこれらを使うと便利なことがある．

(5.74 a)，(5.74 b) の代りに，単に粒子数だけの確率分布を問題にすれば，

$$P_r(N_A, N_B, \cdots) = e^{\beta(N_A\mu_A + N_B\mu_B + \cdots)} Z_N/\Xi$$
$$= \frac{\lambda_A{}^{N_A}\lambda_B{}^{N_B}\cdots Z_N}{\Xi} \tag{5.75}$$

T - μ 分布の導出　質量源と考える系とにある粒子総数を N_t とすれば，考える系に N, E が与えられる確率は

$$P_r(N, E) \propto \Omega(N_t - N, E_t - E)$$
$$\propto \exp\left[\frac{1}{k}\{S(N_t - N, E_t - E) - S(N_t, E_t)\}\right]$$

ここで (5.72) 以下と同様 $N_t \gg N$，$E_t \gg E$ として展開し，N，E の高次の項を省き，μ の定義，(5.52) を入れればよい（例題［6］参照）．

T - p 分布　粒子数 N_A，N_B，… の系が動かしうる壁を隔てて温度 T，圧力 p の熱源と接触している場合には，その系の体積 V も確率的である．この系が体積 V をもち，そのある微視状態に存在する確率は，

(古典的)
$$P_r(dV, d\Gamma) = \frac{1}{\prod N_A!\, h^{3N_A}} e^{-\beta(\mathscr{H}(V)+pV)}\, dV \frac{d\Gamma}{Y} \tag{5.76 a}$$

(量子的)
$$P_r(dV, l) = e^{-\beta(E_l(V)+pV)} \frac{dV}{Y} \tag{5.76 b}$$

ここに $\mathscr{H}(V)$ は系が体積 V の空間にあるときのハミルトニアン，$E_l(V)$ はその一つの固有値，Y は **T-p 分配関数**：

(古典的)
$$Y = \frac{1}{\prod N_A!\, h^{3N_A}} \int_0^\infty dV \int d\Gamma \cdot e^{-\beta(\mathscr{H}(V)+pV)} \tag{5.77 a}$$

(量子的)
$$Y = \int_0^\infty dV \sum_l e^{-\beta(E_l(V)+pV)} \tag{5.77 b}$$

いずれも

$$Y = \int_0^\infty Z_N(V)\, e^{-\beta pV}\, dV \tag{5.77 c}$$

と書かれる．体積 V の分布だけを問題にすれば，

$$P_r(dV) = Z_N(V)\, e^{-\beta pV} \frac{dV}{Y} \tag{5.78}$$

T-p 分布の導出はカノニカル分布，T-μ 分布の場合と同様である．

(注意)　T-μ 分布も T-p 分布も，カノニカル分布の場合と同様，考える系が大きくても，小さくてもよい．

§5.14　分配関数と熱力学関数

ミクロカノニカル分布，カノニカル分布，T-μ 分布，T-p 分布はそれぞれ，E 一定，T 一定，(T, μ) 一定，(T, p) 一定の条件での分布法則である．**考える系が巨視的**であれば，これらの条件に対応する熱力学関数は，それぞれの場合の一般的な分配関数によって次頁の表のように与えられる．

熱力学的関係式（§3.1 参照）はそれぞれの場合の確率法則によって与えられる平均値の関係として統計力学的に導かれる．また，「最も確からしい状態」（§5.11 参照）を考え，Z，Ξ，Y の和（または積分）をその中の**最大項で近似する**ことによって，Legendre 変換（§3.2 参照）に相当する変換が導かれる．

カノニカル分布について以上を簡単に示す．量子論的な場合を考える．系のハミルトニアン $\mathscr{H}(q, p, x)$ に含まれる座標 x に共役な力 X は，力学量としては $X = \partial\mathscr{H}(q, p, x)/\partial x$ であるが，量子状態 l でのその量子力学的平均（期待値）X_l は，固

分布	分配関数	熱力学関数
ミクロカノニカル分布	$\Omega(E, V, N)\,\delta E$ または $\Omega_0(E, V, N)$	$S(E, V, N) = k \log \{\Omega(E, V, N)\,\delta E\}$ または $= k \log \Omega_0(E, V, N)$
カノニカル分布	$Z(T, V, N)$ $= \sum_l e^{-E_l(V,N)/kT}$ $= \int_0^\infty e^{-E/kT}\,\Omega(E, V, N)\,dE$	$F(T, V, N) = -kT \log Z(T, V, N)$ $\Psi(T, V, N) = k \log Z(T, V, N)$
グランドカノニカル分布 (T - μ 分布)	$\Xi(T, V, \mu)$ $= \sum_{N=0}^\infty e^{N\mu/kT} Z(T, V, N)$ $= \sum_{N=0}^\infty \lambda^N Z(T, V, N)$	$J(T, V, \mu) \equiv -pV = F - G$ $= -kT \log \Xi(T, V, \mu)$† $q(T, V, \mu) = k \log \Xi(T, V, \mu)$
T - p 分布	$Y(T, p, N)$ $= \int_0^\infty e^{-pV/kT} Z(T, V, N)\,dV$	$G(T, p, N) = -kT \log Y(T, p, N)$ $\Phi(T, p, N) = k \log Y(T, p, N)$

† 例題［11］に証明．

有エネルギー $E_l(x)$ をパラメータ x の関数とみて，

$$X_l = \partial E_l(x)/\partial x \tag{5.79}$$

で与えられる．* カノニカル分布により，エネルギー，力の平均値を求めれば

$$\bar{E} = \sum_l E_l\, e^{-\beta E_l} \Big/ \sum_l e^{-\beta E_l} = -\frac{\partial}{\partial \beta} \log Z(\beta, x) \tag{5.80 a}$$

$$\bar{X} = \sum_l X_l\, e^{-\beta E_l} \Big/ Z = \sum_l \frac{\partial E_l}{\partial x}\, e^{-\beta E l} \Big/ \sum_l e^{-\beta E_l} = -\frac{\partial}{\partial x}\frac{1}{\beta} \log Z(\beta, x) \tag{5.80 b}$$

特に圧力については

$$p = \frac{\partial}{\partial V}\frac{1}{\beta} \log Z(\beta, V) \tag{5.80 c}$$

したがって

$$-kT \log Z = F(T, V, x, \cdots) \tag{5.81}$$

とおけば，(5.80 a) ～ (5.80 c) は次のように書かれる：

* $\mathscr{H}(q, p, x + \Delta x)$ の固有エネルギーは $E_l(x + \Delta x)$ である．一方，Δx を小さいとして，$\mathscr{H}(q, p, x + \Delta x) = \mathscr{H}(q, p, x) + (\partial \mathscr{H}/\partial x)\Delta x$ と展開し，この第 2 項を摂動とみれば，Δx に比例する固有エネルギーの変化 $\Delta E_l = (\partial E_l/\partial x)\,\Delta x$ は $(\partial \mathscr{H}/\partial x)\Delta x$ の量子状態 l における期待値 $X_l\,\Delta x$ に等しい．

$$\frac{\partial}{\partial(1/T)}\frac{F}{T}=\bar{E}, \qquad \frac{\partial F}{\partial x}=\bar{X}, \qquad \frac{\partial F}{\partial V}=-p \tag{5.82}$$

$\bar{E}$，$\bar{X}$，p を熱力学的なエネルギー，力，圧力とみれば，これは F が自由エネルギーであることを示す．

別証：

$$Z(T, V, N)=\int e^{-E/kT}\,\Omega(E, V, N)\,dE$$
$$=\int\exp\left[-\frac{1}{k}\left\{\frac{E}{T}-S(E, V, N)\right\}\right]\frac{dE}{\delta E} \tag{5.83}$$

$(S=k\log(\Omega\cdot\delta E))$ の積分で，$E=O(N)$，$S=O(N)$ と考えれば指数関数は E について非常に激しく変るから，その極大の付近の積分が圧倒的に大きい．極大を与える E を E^* とすれば，E^* はもっとも確からしい E の値で，

$$E/T-S=\text{min.}, \qquad \therefore\quad 1/T=\partial S/\partial E \qquad (E=E^*)$$

で決まる．この付近で (5.83) の exp の中を展開し，

$$\exp\left[-\frac{1}{k}\left\{\frac{E^*}{T}-S(E^*, V, N)\right\}-\frac{1}{2kT^2C}(E-E^*)^2+\cdots\right] \tag{5.84}$$

とする．ここに，$\partial^2S/\partial E^2=\partial T^{-1}/\partial E=-1/(T^2C)$ （$C=\partial E/\partial T$ ただし $E=E^*$ と置く）を用いた．展開の高次の項は $E-E^*=O(N^{1/2})$ とすれば $(E-E^*)^m\cdot O(N^{-m+1})=O(N^{-(m/2)+1})$ で $N\to\infty$ とともに省略される．したがって (5.83) は

$$Z\sim(2\pi kT^2C)^{1/2}\,\delta E^{-1}\exp\left[-k^{-1}\{E^*/T-S(E^*, V, N)\}\right]$$

となるが，この対数をとって，(5.81) によって自由エネルギーを導入すれば，

$$F(T, V, N)=E-T\,S(E, V, N)$$

あるいは

$$-\frac{1}{T}F(T, V, N)=S(E, V, N)-\frac{E}{T} \tag{5.85a}$$

ここでは E^* を単に E と書いた．ただし右辺の E は

$$\frac{\partial S(E, V, N)}{\partial E}=\frac{1}{T} \tag{5.85b}$$

によって V，T，N の関数と見なされる．(5.85a)，(5.85b) の組は $-F/T$ が S からの（独立変数を E から $1/T$ に変えた）Legendre 変換であることを示す．したがって

$$-\frac{\partial}{\partial(1/T)}\left(\frac{F}{T}\right)=\left(\frac{\partial S}{\partial E}-\frac{1}{T}\right)\frac{\partial E}{\partial(1/T)}-E=-E$$

($\because$ $(\partial S/\partial E)-T^{-1}=0$; (5.85 b)). また，(5.52)，(5.54) と (5.85 b) から (5.82) の第 2，第 3 式が容易に得られる.

§5.15 Fermi 統計，Bose 統計，Bolzmann 統計

1 粒子状態と全系の状態　ある種の粒子 N 個から成る系を考える．これらの粒子の**相互作用が極めて弱い**場合，粒子は個々に独立な運動をするものとみられる.* 個々の粒子の運動として許される量子状態 —— **1 粒子状態** —— は 1 個の粒子に関する Schrödinger 方程式

$$\mathscr{H}_1(\boldsymbol{p},\boldsymbol{x})\,\varphi_\tau(\boldsymbol{x})=\varepsilon_\tau\,\varphi_\tau(\boldsymbol{x}) \tag{5.86}$$

で定められる状態 φ_τ で表される．ε_τ はそのエネルギーである.

量子力学では同種粒子は原理的に区別できないから**，この場合，全系の一つの量子状態 l は，それぞれの 1 粒子状態にある粒子（占有数）の組を与えることによって指定される．すなわち，

$$l\equiv\{n_\tau\}=(n_1,n_2,\cdots,n_\tau,\cdots) \tag{5.87}$$

全系のエネルギーは

$$E_l\equiv E_{\{n\}}=\sum_\tau\varepsilon_\tau n_\tau \tag{5.88}$$

Fermi 統計（F.D.）と Bose 統計（B.E.）***　1 粒子状態の粒子数（占有数）n_τ のとりうる値は実は量子力学の一般原理によって強く制限され，次の二つの場合しかない：

$$\left.\begin{array}{ll}\text{F. D. (Fermi 統計) では} & n_\tau=0\quad\text{または}\quad 1\\ \text{B. E. (Bose 統計) では} & n_\tau=0,\ 1,\ 2,\ \cdots,\ \infty\end{array}\right\} \tag{5.89}$$

この区別は粒子の本性による．Fermi 統計にしたがう粒子を **Fermi 粒子**，Bose 統計にしたがう粒子を **Bose 粒子**という.

---

* 正確にいえば，全波動関数の対称性に由来する運動学的な粒子間相関は存在する．（第 6 章問題 [33] の解の注参照）

** もし粒子に区別があれば，何番粒子はどの 1 粒子状態にあるか，ということまで指定して初めて全系の一つの微視状態が決まることになる.

*** Fermi - Dirac の統計，Bose - Einstein の統計ともいう.

電子 (e)，陽電子 (e^+)，陽子 (P)，中性子 (N) は Fermi 粒子，光子は Bose 粒子である．

一般に，Fermi 粒子奇数個から成る粒子（例，D = P + N + e）は Fermi 粒子，Fermi 粒子偶数個から成る粒子（例，H = P + e）は Bose 粒子である（Bose 粒子だけから成るものは常に Bose 粒子）．Fermi 粒子は半整数のスピン，Bose 粒子は整数のスピンをもつ．

Fermi 分布と Bose 分布　　この粒子系が熱平衡にある場合（$N \gg 1$ とする），n_τ の平均値，すなわち各 1 粒子状態への粒子の分布は，それぞれの統計について

$$\text{F. D.} \qquad \bar{n}_\tau = \frac{1}{e^{(\varepsilon_\tau-\mu)/kT}+1} \tag{5.90}$$

$$\text{B. E.} \qquad \bar{n}_\tau = \frac{1}{e^{(\varepsilon_\tau-\mu)/kT}-1} \tag{5.91}$$

で与えられることが示される（例題 [12]，問題 [31] 参照）．ここに T は全系の温度，μ は化学ポテンシャル．全系のエネルギーは

$$E = \sum_\tau \varepsilon_\tau \bar{n}_\tau \tag{5.92}$$

全粒子数は

$$N = \sum_\tau \bar{n}_\tau \tag{5.93}$$

(μ, T) の意味　　(1)　考える系が孤立している場合（ミクロカノニカル）には (5.92)，(5.93) は与えられた E，N に対して，T，μ を定める条件．(2)　考える系が温度 T の熱源に接している場合（カノニカル）には (5.92) はその平均エネルギーを与え，(5.93) は与えられた N,T に対して μ を定める．(3)　考える系が温度 T の熱源，化学ポテンシャル μ の粒子源と接している場合（グランドカノニカル）には，(5.92)，(5.93) は平均の E，平均の N を与える．

熱力学関数　　複号は上が F. D.，下が B. E.（例題 [12] 参照）：

$$S = k\sum_\tau [-\bar{n}_\tau \log \bar{n}_\tau \mp (1\mp \bar{n}_\tau)\log(1\mp\bar{n}_\tau)] \tag{5.94 a}$$

$$F = E - TS, \qquad G = N\mu \tag{5.94 b}$$

$$\begin{aligned} J \equiv -pV = F - N\mu &= \pm kT\sum_\tau \log(1\mp\bar{n}_\tau) \\ &= \mp kT\sum_\tau \log(1\pm e^{-(\varepsilon_\tau-\mu)/kT}) \end{aligned} \tag{5.94 c}$$

古典的極限（Boltzmann 統計）　粒子数密度が小さく，かつ温度が高く，

$$\frac{N}{V} \ll \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{5.95}$$

なる条件が満たされる場合には，

$$\bar{n}_\tau \ll 1, \qquad \varepsilon_\tau - \mu \gg kT \tag{5.96}$$

となり，F. D.，B. E.はいずれも古典的極限に帰着する．これは§5.5に述べた古典的近似に相当する．* これを Boltzmann 統計という．Boltzmann 分布（Maxwell - Boltzmann の分布）は

$$\bar{n}_\tau = e^{(\mu - \varepsilon_\tau)/kT} \tag{5.97}$$

で与えられる．

Boltzmann 統計の場合，**1 粒子分配関数**を

$$f = \sum_\tau e^{-\varepsilon_\tau/kT} \equiv \sum_\tau e^{-\beta\varepsilon_\tau} \tag{5.98}$$

とすれば次の諸公式が成り立つ（問題［19］参照）：

$$\left.\begin{aligned} N &= \lambda f, \qquad \lambda = e^{\mu/kT} \\ E &= -N\frac{\partial \log f}{\partial \beta} \\ Z_N &= \frac{f^N}{N!}, \qquad F = -NkT - NkT\log\frac{f}{N} \\ \Xi &= e^{\lambda f}, \qquad pV = NkT \end{aligned}\right\} \tag{5.99}$$

Maxwell の速度分布則　温度 T にある理想気体の一つの分子（質量 m）が，(v_x, v_y, v_z) と $(v_x + dv_x, v_y + dv_y, v_z + dv_z)$ の間の速度をもつことの確率は，(5.97)により，

$$f(v_x, v_y, v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-(m/2kT)(v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2)}\, dv_x\, dv_y\, dv_z \tag{5.100}$$

で与えられる．これは Maxwell（Boltzmann）の速度分布則とよばれる．

* §5.5 は一般に粒子間の相互作用がある場合も含んでいるが，ここの話は相互作用が極めて小さい場合に限っている．

§5.16　エントロピーの一般的な定義

一般に ある統計的集団について

$$S = -k\sum_l f(l)\log f(l) \equiv -k\,\overline{\log f} \tag{5.101}$$

によってエントロピーを定義することができる．ここに $f(l)$ は量子状態 l の実現確率．ミクロカノニカル集団，カノニカル集団，グランドカノニカル集団等について，この定義が正しくエントロピーを与えることは読者の検証に委ねる．(5.101) は一般的な H 定理（時間を含む）に関連している．

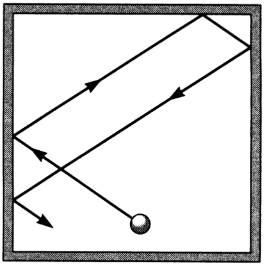
例　　題

【1】 気体が器壁におよぼす圧力は，気体分子が壁に衝突してはね返るとき，そこに与える力積の時間的平均であると考えられる．この立場から圧力 p を計算し，

$$p = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon} \qquad \text{(Bernoulli の公式)}$$

であることを示せ．ここに n は単位体積中の平均分子数，$\bar{\varepsilon}$ は気体分子1個当りの平均運動エネルギーである．

【解】 まず容器は稜の長さ l の立方体であり，壁は完全になめらかで，それに衝突する分子は完全弾性的に反射されるものと仮定して計算しよう．直交座標軸 x, y, z を稜に平行にとろう．1個の分子に着目すると，その運動量の成分 p_x, p_y, p_z は，他の分子との衝突を考えないことにすれば，器壁との衝突によってはその大きさを変えない．したがって単位時間につき，この分子は x 軸に垂直な一つの器壁に $|p_x|/(2ml)$ 回衝突する．m は分子の質量である．この衝突1回につき，器壁の外向き法線の向きをもった力積 $2|p_x|$ を与える（完全反射）．ゆえに，この力積の時間的平均，いいかえれば単位時間当りの力積の和は $2|p_x|\cdot|p_x|/(2ml) = p_x{}^2/(ml)$ となる．単位時間当りの力積の和は力を与えるから，圧力に対するこの分子の寄与は，これを器壁の面積 l^2 で割ったもの $p_x{}^2/(ml^3) = p_x{}^2/(mV)$ である（$V = l^3$ は容器の体積）．したがって気体分子全体による圧力 p はこの量をすべての分子について加え，



5-3 図

$$p = \frac{1}{3V}\sum_{i=1}^{N}\frac{(p_{ix}{}^2 + p_{iy}{}^2 + p_{iz}{}^2)}{m} = \frac{2}{3V}\sum_{i=1}^{N}\frac{p_i{}^2}{2m} = \frac{2}{3}\frac{N}{V}\bar{\varepsilon} = \frac{2}{3}n\bar{\varepsilon} \tag{1}$$

となる．

［**別解**］（**ビリアルの方法**） i 分子の位置ベクトルを $\boldsymbol{x}_i$ と書けば

$$\frac{d}{dt}\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{x}_i=\sum_{i=1}^{N}\dot{\boldsymbol{p}}_i\cdot\boldsymbol{x}_i+\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i\cdot\dot{\boldsymbol{x}}_i=\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{F}_i\cdot\boldsymbol{x}_i+2\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i \tag{2}$$

ここに $\boldsymbol{F}_i$ は i 分子にはたらく力，ε_i は i 分子の運動エネルギーである．この両辺の時間平均をとると左辺は消える．［なぜならば時間的に変る任意の量 $A(t)$ について

$$\overline{\frac{d}{dt}A(t)}=\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\int_{t_0}^{t_0+t}\frac{d}{dt}A(t)\,dt=\lim_{t\to\infty}\frac{1}{t}\{A(t_0+t)-A(t_0)\} \tag{3}$$

は $A(t)$ がどんな時刻でも有限である場合には明らかにゼロになる．いまの場合，$\sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{p}_i\cdot\boldsymbol{x}_i$ なる量は，気体分子の運動にしたがって変動するが，（運動量も，座標も有限の範囲に止まるから）常に有限である.］したがって（2）から

$$-2\sum_{i=1}^{N}\varepsilon_i=\sum_{i=1}^{N}\overline{\boldsymbol{F}_i\cdot\boldsymbol{x}_i} \tag{4}$$

この右辺をビリアルという．いま，分子間の力を無視すれば，$\boldsymbol{F}_i$ は器壁から分子にはたらく力である．その単位面積当りの平均が圧力 p であるから，この力によるビリアルは

$$\sum_{i=1}^{N}\overline{\boldsymbol{F}_i\cdot\boldsymbol{x}_i}=-\int_{\text{器壁}}p\boldsymbol{\nu}\cdot\boldsymbol{x}\,dS \tag{5}$$

で与えられる．ここに $\boldsymbol{\nu}$ は壁の表面の外向きの法線ベクトルである．Gauss の定理

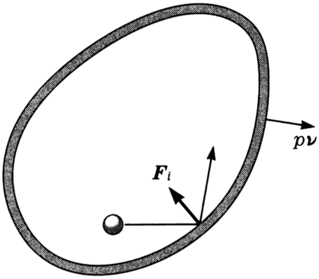
$$\int\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{\nu}\,dS=\int\mathrm{div}\,\boldsymbol{a}\,dV$$

により

$$\int\boldsymbol{\nu}\cdot\boldsymbol{x}\,dS=\int\mathrm{div}\,\boldsymbol{x}\cdot dV=3\int dV=3V \tag{6}$$

（4），（5），（6）から

$$2N\bar{\varepsilon}=3pV\,,\qquad \therefore\quad p=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}$$



5-4 図　器壁からの力のビリアルの計算

（**注**） ビリアル定理（4）は分子間の衝突をあらわに考えなければならない場合にも正しい．i 分子が j 分子におよぼす力を $\boldsymbol{F}_{ij}$ とすれば，作用反作用の法則により，$\boldsymbol{F}_{ij}=-\boldsymbol{F}_{ji}$．分子間力によるビリアルは

$$\boldsymbol{\Phi}=\sum_i\sum_j\overline{\boldsymbol{x}_i\cdot\boldsymbol{F}_{ij}}=\frac{1}{2}\sum\sum_{(i\neq j)}\overline{(\boldsymbol{x}_i-\boldsymbol{x}_j)\cdot\boldsymbol{F}_{ij}} \tag{7}$$

（4）は

$$p=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}-\frac{\boldsymbol{\Phi}}{3V} \tag{8}$$

となる．分子間の力のおよぶ範囲が分子間の平均距離よりもずっと短かい場合には $\boldsymbol{\Phi}$ はほとんどゼロで，Bernoulli の公式が成り立つ．一般には（8）を用いればよい（第 6 章問題［6］参照）．

【2】 N 個の質点から成る理想気体が体積 V の箱の中に閉じ込められている．この系の状態数（位相積分）$\Omega_0(E)$ (5.20 b) を古典的に求め，これを用い状態方程式を導け．（ヒント： n 次元空間における単位球の体積 C_n は $\pi^{n/2}\Big/\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)$ である．）

【解】 この系のエネルギーは

$$H=\sum_{i=1}^{3N}\frac{p_i^2}{2m} \tag{1}$$

ここに各質点の直交座標に共役な運動量を通し番号で p_1，…，p_{3N} と書く．状態数は(5.20 b)で与えられるが，座標についての積分は V^N となるから

$$\Omega_0(E,N,V)=\frac{V^N}{h^{3N}N!}\int\cdots\int_{\sum_i^{3N}p_i^2\leq 2mE}dp_1\cdots dp_{3N} \tag{2}$$

この積分は半径 $\sqrt{2mE}$ の $3N$ 次元の球の体積であるから，$(2mE)^{3N/2}$ に比例し，その比例定数はヒントに与えられている数 C_{3N} である．ゆえに

$$\Omega_0(E,N,V)=\frac{V^N}{h^{3N}N!}\frac{(2\pi mE)^{3N/2}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)} \tag{3}$$

(5.27) によりエントロピーは

$$S(E,N,V)=k\log\Omega_0=Nk\left\{\log\frac{V}{N}+\frac{3}{2}\log\frac{2E}{3N}+\log\frac{(2\pi m)^{3/2}e^{5/2}}{h^3}\right\} \tag{4}$$

となる．ここに Stirling の公式

$$\log N!\cong N\log(N/e)=N\log N-N \tag{5}$$

を用いた．(5.28)，(5.54) により，

$$\frac{1}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{V,N}=Nk\frac{3}{2E},\qquad \therefore\quad kT=\frac{2}{3}\frac{E}{N}=\frac{2}{3}\bar{\varepsilon} \tag{6}$$

$$\frac{p}{T}=\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{E,N}=\frac{Nk}{V},\qquad \therefore\quad pV=NkT \tag{7}$$

（注 1） n 次元の球の体積を計算する方法はいろいろあるが，簡単な導出法を一つ述べておく．n 次元空間における半径 r の球の体積を $V_n(r)=C_nr^n$ とおけば，その球の表面積は nC_nr^{n-1} となる．これを利用して

$$I_n=\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}\exp\{-a(x_1^2+\cdots+x_n^2)\}\,dx_1\cdots dx_n$$

を二つの方法で計算する．まず，有名な公式 $\int_{-\infty}^{\infty}\exp(-ax^2)\,dx=(\pi/a)^{1/2}$ により，$I_n=(\pi/a)^{n/2}$．

一方，x_1，…，x_n の空間を，球殻に分けて積分すると

$$\begin{aligned}I_n&=\int_0^{\infty}e^{-ar^2}nC_nr^{n-1}\,dr\\&=\frac{1}{2}nC_n\int_0^{\infty}e^{-ay}y^{(n/2)-1}\,dy=\frac{n}{2}C_n\,\Gamma\left(\frac{n}{2}\right)a^{-n/2}=C_n\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)\cdot a^{-n/2}\end{aligned}$$

$\left(\int_0^{\infty}e^{-x}x^{m-1}\,dx=\Gamma(m)\right)$ となるから，この 2 つを等置して，$C_n=\pi^{n/2}\Big/\Gamma\left(\frac{n}{2}+1\right)$．

(注 2)　Stirling の公式，すなわち $x \gg 1$ であるときに成り立つ漸近式

$$\Gamma(x+1) = x! \sim x^{x+1/2} e^{-x} \sqrt{2\pi} \tag{8a}$$

あるいは

$$\log(x!) \sim x \log x - x + \cdots \tag{8b}$$

は統計力学の計算で非常によく使われる．

【3】　振動数 ν をもつ一つの振動子のエネルギー準位は

$$\varepsilon = \frac{1}{2}h\nu,\ \frac{3}{2}h\nu,\ \cdots,\ \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu,\ \cdots$$

で与えられる．全体 N 個のほとんど独立な振動子から成る系が，全エネルギー

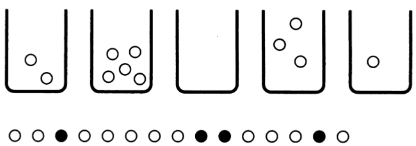
$$E = \frac{N}{2}h\nu + Mh\nu \qquad (M \text{ は整数})$$

をもつ場合，（i）　その熱力学的重率 W_M を求め，（ii）　この系の温度と E の関係を定めよ．

【解】（i）　i 番目の振動子の量子数を n_i とすれば，系の全エネルギーが $\frac{N}{2}h\nu + Mh\nu$ であることは

$$n_1 + n_2 + \cdots + n_N = M$$

を意味する．ゆえに全エネルギーが E である巨視的状態の熱力学的重率 W_M は，M 個の白球を N 個の番号付きの箱に分配する方法の数に等しい．ただし $n_i = 0$ も許されるから，空の箱もありうる．この数を求めるには，5-5 図に示した対応からわかるように全部の白球および，仕切壁の印としての **$(N-1)$ 個**の赤球を混ぜて一列に並べる順列の数を求めればよい．まず，すべての球に通し番号 1，2，…，$M + N - 1$ をつけると，その並べ方の数は $(M+N-1)!$．次に番号を消すと，このうち区別できない並べ方が現れる．その重複の数は同色の球（番号付き）の間の順列の数 $M!(N-1)!$ である．ゆえに



5-5 図

$$W_M = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!} \tag{1}$$

（ii）　エントロピーは (5.18) により

$$S = k \log W_M$$

表式（1）を入れ，$N \gg 1$，$M \gg 1$ として Stirling の公式を用いると，

$$S = k\{(M+N)\log(M+N) - M\log M - N\log N\}$$

(5.28) により

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = \frac{\partial S}{\partial M}\frac{\partial M}{\partial E}$$

$$= k\log\left(\frac{M+N}{M}\right)\cdot\frac{\partial M}{\partial E}$$

$$= \frac{k}{h\nu}\log\frac{M+\dfrac{N}{2}+\dfrac{N}{2}}{M+\dfrac{N}{2}-\dfrac{N}{2}}$$

$$= \frac{k}{h\nu}\log\left(\frac{E/N+h\nu/2}{E/N-h\nu/2}\right) \qquad (2)$$

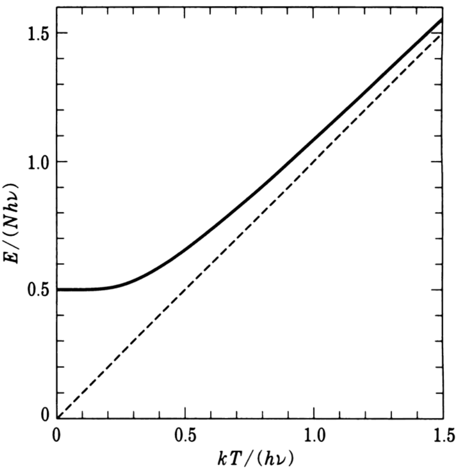
あるいは逆に

$$\frac{E+\dfrac{N}{2}h\nu}{E-\dfrac{N}{2}h\nu} = e^{h\nu/kT}$$

これを E について解けば

$$E = N\left(\frac{1}{2}h\nu + \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}\right) \qquad (3)$$

5-6図は $E/(Nh\nu)$ と $kT/(h\nu)$ のグラフである．



5-6 図

【4】 N 個の独立な粒子から成る系がある．おのおのの粒子は，$-\varepsilon_0$，ε_0 の2つのエネルギー状態しかとりえないとする．全エネルギー $E = M\varepsilon_0\,(M = -N, \cdots, N)$ の状態の重率 W_M を求め，ミクロカノニカル集団の考えにより，$E < 0$ の範囲に限ってこの系を統計熱力学的に論じ，エネルギーと温度の関係，比熱と温度の関係を求めよ．

【解】 N_- 個の粒子が $-\varepsilon_0$ のエネルギー状態にあり，N_+ 個の粒子が $+\varepsilon_0$ のエネルギー状態にあるとすれば，全系のエネルギーは

$$E = M\varepsilon_0 = -N_-\varepsilon_0 + N_+\varepsilon_0, \qquad \text{ここに} \quad M = N_+ - N_- \qquad (1)$$

一方，$N = N_+ + N_-$ であるから，

$$N_- = \frac{1}{2}(N-M), \qquad N_+ = \frac{1}{2}(N+M) \qquad (2)$$

さて，N 個の中から，$-\varepsilon_0$ のエネルギー状態をとらせるべき N_- 個を選び出す方法の数は $N!/(N_-!N_+!)$ であるが，これがすべて全エネルギー E をもつ系の異なった微視状態である．ゆえに求める重率は

$$W_M = \frac{N!}{\left[\dfrac{1}{2}(N-M)\right]!\left[\dfrac{1}{2}(N+M)\right]!} \qquad (3)$$

系のエントロピーは (5.18) により

$$S(E) = k\log W_M$$

$$\cong k\left\{N\log N - \frac{1}{2}(N-M)\log\frac{N-M}{2} - \frac{1}{2}(N+M)\log\frac{N+M}{2}\right\}$$

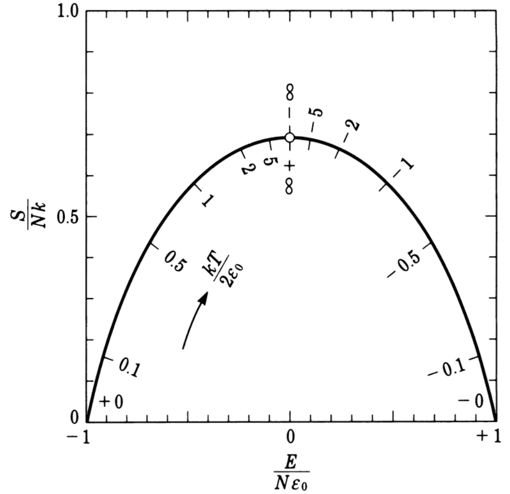
$$= -k\{N_-\log(N_-/N) + N_+\log(N_+/N)\} \qquad (4)$$

となる．ここにStirlingの公式を用いた．(5.28)で温度を定義すると，

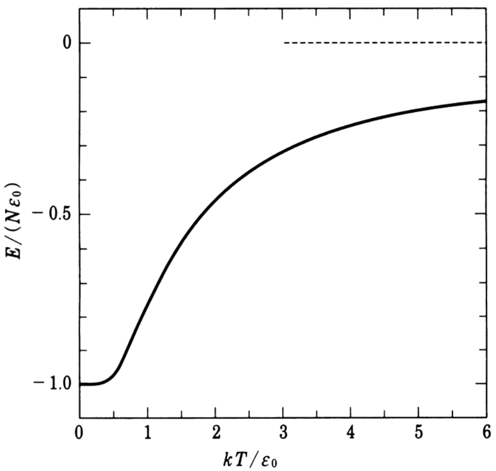
$$\frac{1}{T}=\frac{1}{\varepsilon_0}\frac{\partial S}{\partial M}$$
$$=\frac{1}{2}\frac{k}{\varepsilon_0}\log\frac{N-M}{N+M} \tag{5}$$

この式，あるいはSとEとの関係(5-7図)でわかるように，$M>0\,(E>0)$では$T<0$，ゆえにこの系は統計力学的に正常でない．しかし$M<0\,(E<0)$の範囲では正常であるから，この範囲に限って議論する．(5)から

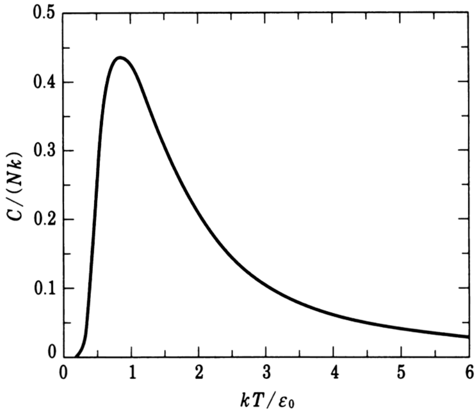
$$\frac{N_-}{N_+}=\frac{N-M}{N+M}=e^{2\varepsilon_0/kT}$$



5-7 図



5-8 図



5 - 9 図

$$\therefore \quad \frac{N_-}{N} = \frac{e^{\varepsilon_0/kT}}{e^{\varepsilon_0/kT} + e^{-\varepsilon_0/kT}}, \qquad \frac{N_+}{N} = \frac{e^{-\varepsilon_0/kT}}{e^{-\varepsilon_0/kT} + e^{\varepsilon_0/kT}} \tag{6}$$

したがって，

$$E = -(N_- - N_+)\varepsilon_0 = -N\varepsilon_0 \tanh(\varepsilon_0/kT) \tag{7}$$

(6) は任意にとり出した1個の粒子がそれぞれ $-\varepsilon_0$，$+\varepsilon_0$ の状態に見出される確率で，カノニカル分布 (5.70) の形をもっている．比熱は (7) から

$$C = \frac{dE}{dT} = Nk\left(\frac{\varepsilon_0}{kT}\right)^2 \Big/ \cosh^2 \frac{\varepsilon_0}{kT} \tag{8}$$

5 - 8 図，5 - 9 図はそれぞれ E と T，C と T の関係を示す．

(注) $2\varepsilon_0 = \varDelta E$ とおけば，(8) は

$$C = Nk\left(\frac{\varDelta E}{kT}\right)^2 e^{\varDelta E/kT} \Big/ (1 + e^{\varDelta E/kT})^2 \tag{9}$$

この形の比熱を Schottky 型比熱という．物体の中に励起エネルギー $\varDelta E$ をもつものが含まれていると，5 - 9 図のようなピークをもつ比熱の異常が実際観測される．

【5】 統計熱力学的に正常な二つの系 1，2 がそれぞれ (5.24 a) のような形の状態数をもつとする．この二つの系の熱的な接触について次のことを示せ．

(i) 最初それぞれ T_1，T_2 ($T_1 > T_2$) の温度にあったとすれば，両者の接触により，熱は1から2に流れ，$d'Q$ だけの熱の移動によって，エントロピーは $d'Q(T_2^{-1} - T_1^{-1})$ だけ増す．**(ii)** 両者が熱平衡にある場合，合成系 1+2 のエントロピー S_{1+2} は部分系のエントロピーの和 $S_1 + S_2$ に等しい．(iii) 熱平衡状態で部分系1または2がもつエネルギーのゆらぎ $\overline{(E_1 - E_1^*)^2}$ または $\overline{(E_2 - E_2^*)^2}$ は $kT^2/(C_1^{-1} + C_2^{-1})$ で与えられる．ただし E_1^*，

E_2^* は1，2のエネルギーの平均値（最確値），C_1，C_2 はそれぞれの熱容量である．

【解】 系1，2の状態数 $\Omega_1^0(E_1)$，$\Omega_2^0(E_2)$ はそれぞれ

$$\Omega_1^0(E_1) \sim \exp\{N_1\phi_1(E_1/N_1)\}, \qquad \Omega_2^0(E_2) \sim \exp\{N_2\phi_2(E_2/N_2)\} \tag{1}$$

の形であるとする．ここに N_1，N_2 はそれぞれに含まれる粒子の数で非常に大きい．1がほぼ E_1，2がほぼ E_2 のエネルギーをもつ状態の確率は，それぞれのエネルギーの不確定幅を δE_1，δE_2 とし，$d\Omega_1^0(E)/dE = \Omega_1(E)$ 等とおけば，

$$\begin{aligned} W(E_1, E_2) &= \Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E_2)\,\delta E_1\,\delta E_2 \\ &\sim \exp\{N_1\phi_1(E_1/N_1) + N_2\phi_2(E_2/N_2)\}\cdot\phi_1'(E_1/N_1)\,\phi_2'(E_2/N_2)\,\delta E_1\,\delta E_2 \end{aligned} \tag{2}$$

に比例する．（2）の式では N_1，N_2 が大きいため，指数関数が圧倒的であり，あとの因数 ϕ_1'，ϕ_2' は大勢に影響しない（その影響は $1/N$ の程度である）ことに注意．

（i） 1，2の熱的接触により，その間にエネルギーの移動が起こり，その結果，$W(E_1, E_2)$ がより大きいような状態に移ることが確率的に期待される．換言すれば $W(E_1, E_2)$ は熱的接触によってほとんど確実に増大する．すなわち

$$k\log W(E_1, E_2) = S(E_1, E_2) = kN_1\,\phi_1(E_1/N_1) + kN_2\,\phi_2(E_2/N_2) \tag{3}$$

が増す．$dE_1 = -dE_2 = -d'Q$ の変化によるその増高は，（3）により，

$$dS(E_1, E_2) = \{k\,\phi_1'(E_1/N_1) - k\,\phi_2'(E_2/N_2)\}\,dE_1 = d'Q\,\{T_2^{-1} - T_1^{-1}\}$$

となる．ここに (5.27)，(5.29) を用いた．$T_1 > T_2$ とすれば $dS(E_1, E_2) > 0$ となるためには $d'Q > 0$，すなわち熱が1から2へ流れることはほとんど確実である．

（ii） 系1，2が熱平衡にある場合，合成系1＋2として全エネルギーがほぼ E であることに対応する微視状態の総数（熱力学的重率）は，（2）を積分して，

$$\begin{aligned} W(E) &= \delta E\int\Omega_1(E_1)\,\Omega_2(E-E_1)\,dE_1 \\ &= \int\exp\left\{N_1\,\phi_1\!\left(\frac{E_1}{N_1}\right) + N_2\,\phi_2\!\left(\frac{E_2}{N_2}\right)\right\}\phi_1'\!\left(\frac{E_1}{N_1}\right)\phi_2'\!\left(\frac{E_2}{N_2}\right)dE_1\,\delta E \end{aligned} \tag{4}$$

$$(E_2 = E - E_1)$$

となる．積分の中の指数関数は，$E_1 + E_2 = E = $ 一定 の条件により (5.46)，(5.47) に相当して，

$$N_1\,\phi(E_1/N_1) + N_2\,\phi_2(E_2/N_2) = \max., \qquad \therefore\quad \phi_1'(E_1^*/N_1) = \phi_2'(E_2^*/N_2) \tag{5}$$

で決まる E_1^*，E_2^* に極大をもつから，この関数をこの付近で次のように展開する：

$$\begin{aligned} &\exp\left\{N_1\,\phi_1\!\left(\frac{E_1}{N_1}\right) + N_2\,\phi_2\!\left(\frac{E_2}{N_2}\right)\right\} \\ &\qquad = \exp\left[N_1\,\phi_1\!\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\,\phi_2\!\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right)\right. \\ &\qquad\qquad \left. + \frac{1}{2}\left\{\frac{1}{N_1}\,\phi_1''\!\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + \frac{1}{N_2}\,\phi_2''\!\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right)\right\}(E_1 - E_1^*)^2 + \cdots\right] \\ &\qquad = \exp\left[N_1\,\phi_1\!\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\,\phi_2\!\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right) - \frac{(E_1 - E_1^*)^2}{2\Delta^2} + \cdots\right] \end{aligned} \tag{6}$$

ただし

$$\Delta^2 = -\left[\frac{1}{N_1}\phi_1''\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + \frac{1}{N_2}\phi_2''\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right)\right]^{-1} > 0 \qquad ((5.25)\text{ の条件による}) \tag{7}$$

$O(N_1) = O(N_2) = O(N)$ とすると，$\Delta^2 = O(N)$ である．[　　] の中の高次の項は $N^{-(m-1)}(E_1 - E_1^*)^m$ $(m \geqq 3)$ であるから，$E_1 - E_1^* = N^{1/2}\varepsilon$ とおくと，それらは $O(N^{-(m-2)/2})\cdot\varepsilon^m$ となるから，$N \to \infty$ では（$m = 2$ の項だけを残して）省略される．また，（4）の ϕ_1'，ϕ_2' なる因数の中での変数の変化も

$$\frac{E_1}{N_1} = \frac{E_1^*}{N_1} + \frac{E_1 - E_1^*}{N_1} = \frac{E_1^*}{N_1} + \frac{\varepsilon}{N_1^{1/2}} \;\to\; \frac{E_1^*}{N_1}$$

によって無視される．したがって（4）は $N \to \infty$ によって漸近的に

$$W(E) \cong \delta E \exp\left\{N_1\phi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\phi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right)\right\}\cdot\int \exp\left\{-\frac{1}{2\Delta^2}(E_1 - E_1^*)^2\right\} dE_1$$

$$= \delta E\,\sqrt{2\pi}\,\Delta \exp\left\{N_1\phi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\phi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right)\right\} \tag{8}$$

となる．この対数をとると，$\log\Delta = O(\log N)$ は無視され，

$$S_{1+2}(E) = k\log W \sim k\left\{N_1\phi_1\left(\frac{E_1^*}{N_1}\right) + N_2\phi_2\left(\frac{E_2^*}{N_2}\right)\right\}$$

$$= S_1(E_1^*) + S_2(E_2^*) \tag{9}$$

としてよい．右辺は 1，2 がそれぞれ E_1^*，E_2^* をもつときのエントロピーの合計である．

(iii)（4）の積分の中は熱平衡状態で 1，2 がそれぞれほぼ E_1，E_2 のエネルギーをもつことの確率を表す．1 が E_1 と $E_1 + dE_1$ の間のエネルギーをもつ確率は

$$P(E_1)\,dE_1 = C\exp\left\{N_1\phi_1\left(\frac{E_1}{N_1}\right) + N_2\phi_2\left(\frac{E - E_1}{N_2}\right)\right\}\phi_1'\left(\frac{E_1}{N_1}\right)\phi_2'\left(\frac{E - E_1}{N_2}\right) dE_1 \tag{10}$$

C は規格化定数である．（6）以下に述べたところにより，$O(N_1) = O(N_2) = O(N)$ として，$N \to \infty$ では漸近的に

$$P(E_1)\,dE_1 = C\exp\left[-\frac{1}{2\Delta^2}(E_1 - E_1^*)^2\right] dE_1 \tag{11}$$

としてよい．ここに Δ は（7）で与えられているが，$\phi_1'(E_1/N_1) = 1/kT$ 等により

$$\phi''\left(\frac{E_1}{N_1}\right) = \frac{-N_1}{kT^2}\bigg/\frac{\partial E_1}{\partial T} = -\frac{N_1}{kT^2C_1} \qquad (C_1 = \text{系 1 の熱容量}) \tag{12}$$

となるから，これは

$$\Delta^2 = kT^2\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right)^{-1} \tag{13}$$

と書かれる．(11) は $E_1 - E_1^*$ が $O(N^{1/2})$ である範囲で成り立ち（$E_1 - E_1^* = O(N_1)$ になれば，この Gauss 型ではなくなる．しかし，そのようなゆらぎの起こる確率は極めて小さく，考える必要はない），$\overline{(E_1 - E_1^*)^2} = \Delta^2$ であることを示す．

【6】 粒子源および熱源と接触する系が粒子数 N，エネルギー E をもつことの確率は (5.73 a)，(5.73 b) で与えられることを示せ．

【解】 熱・粒子源の状態密度を $\Omega(N_s,\ E_s)$ とする．考える系と，この熱・粒子源との合

成系について，全粒子数を N_t，全エネルギーを E_t とすれば，考える系が N，E のある一つの微視状態にある確率 $P_r(N,\ E)$ は熱・粒子源が $N_t - N$，$E_t - E$ をもつ状態の熱力学的重率に比例する．すなわち

$$P_r(N,\ E) \propto \Omega(N_t - N,\ E_t - E)\,\delta E_t$$
$$\propto \exp\left[\frac{1}{k}\{S(N_t - N,\ E_t - E) - S(N_t,\ E_t)\}\right] \qquad (1)$$

熱・粒子源は非常に大きい系であるから，$N_t \gg N$ および $E_t \gg E$ としてよい．ゆえに

$$S(N_t - N,\ E_t - E) - S(N_t,\ E_t)$$
$$= -N\left(\frac{\partial S}{\partial N_t}\right)_{E_t} - E\left(\frac{\partial S}{\partial E_t}\right)_{N_t} + \frac{1}{2}\left\{N^2\frac{\partial^2 S}{\partial {N_t}^2} + 2NE\frac{\partial^2 S}{\partial N_t\,\partial E_t} + E^2\frac{\partial^2 S}{\partial {E_t}^2}\right\} + \cdots$$
$$= \frac{\mu}{T}N - \frac{E}{T} + \frac{1}{2}\left\{N\,\Delta\!\left(-\frac{\mu}{T}\right) + E\,\Delta\!\left(\frac{1}{T}\right)\right\} + \cdots \qquad (2)$$

ここに μ，T は N_t，E_t をもっている熱・粒子源の化学ポテンシャルおよび温度である．また Δ はこれが $N_t + N$，$E_t + E$ に変ったときの変化を表す．これらの変化は $O(N/N_t)$，$O(E/E_t)$ であるから，$N \ll N_t$，$E \ll E_t$ である限りこれらは小さく無視される．一方，$N \sim N_t$，$E \sim E_t$ となるような確率は極めて小さいから，この省略は実際上全般的にさしつかえない．したがって（1）は

$$P_r(N,\ E) \propto \exp\{(\mu N - E)/kT\}$$

を与える．これを規格化すれば（5.73 a）が得られる（粒子の種類が多くても同様）．

【7】 ほとんど互いに独立な 2 個以上の体系 A，B，C，… がある．それらの分配関数をそれぞれ Z_{A}，Z_{B}，…とすれば，それらの間に弱い接触があり，全体系が一つの合成系 A + B + C + …と見なされる場合，その分配関数 $Z_{\mathrm{A+B+\cdots}}$ および自由エネルギー $F_{\mathrm{A+B+\cdots}}$ はそれぞれ

$$Z_{\mathrm{A+B+\cdots}} = Z_{\mathrm{A}}\cdot Z_{\mathrm{B}}\cdots, \qquad F_{\mathrm{A+B+\cdots}} = F_{\mathrm{A}} + F_{\mathrm{B}} + \cdots$$

で与えられることを示せ．

【解】 系Aの量子状態 l のエネルギーを $E_{\mathrm{A},l}$（$l = 1,\ 2,\ \cdots$）とすれば，（5.71 b）により

$$Z_{\mathrm{A}} = \sum_l e^{-\beta E_{\mathrm{A},l}} \qquad (1)$$

同様に系 B の量子状態 m のエネルギーを $E_{\mathrm{B},m}$（$m = 1,\ 2,\ \cdots$）と書けば

$$Z_{\mathrm{B}} = \sum_m e^{-\beta E_{\mathrm{B},m}} \qquad (2)$$

などである．ただしこれらの系は同じ温度の熱浴に接しているとした．

さて，全系 A + B + … の量子状態は，部分系がほとんど独立であるから，各部分系の量子状態を与えることにより定まる．すなわち量子数の組（l，m，…）で指定され，l，m，…はそれぞれ独立に 1，2，… の値をとる．そしてさらに，量子状態（l，m，…）のエネルギーは $E_{\mathrm{A},l} + E_{\mathrm{B},m} + \cdots$ で近似される．そこで（5.71 b）にしたがって分配関数を作ると，

$$Z_{\mathrm{A+B+\cdots}} = \sum_l\sum_m\cdots e^{-\beta(E_{\mathrm{A},l}+E_{\mathrm{B},m}+\cdots)} = \sum_l\sum_m\cdots e^{-\beta E_{\mathrm{A},l}}e^{-\beta E_{\mathrm{B},m}}\cdots$$
$$= \sum_l e^{-\beta E_{\mathrm{A},l}}\sum_m e^{-\beta E_{\mathrm{B},m}}\cdots$$

と変形される．したがって，

$$Z_{A+B+\cdots} = Z_A Z_B \cdots \quad (3)$$

§5.14 の表により自由エネルギーは $F = -kT \log Z$．これを Z_A，Z_B，…，$Z_{A+B+\cdots}$ のそれぞれに適用して，（3）から

$$F_{A+B+\cdots} = -kT \log Z_{A+B+\cdots} = -kT \log (Z_A Z_B \cdots)$$
$$= -kT \log Z_A - kT \log Z_B \cdots = F_A + F_B + \cdots$$

【8】 単原子分子 N 個から成る理想気体を古典統計力学の立場から，カノニカル分布および T-p 分布によって取扱い，熱力学関数を導け．

【解】 §5.14 にしたがって計算しよう．この系のハミルトニアンは

$$\mathscr{H} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^{\,2}}{2m}$$

ただし，直交座標軸を採用し，例題［2］のように通し番号を付けた．さて，まずカノニカル分布によって取扱おう．分配関数は（5.71 a）により

$$Z = \frac{1}{h^{3N}N!}\int e^{-\beta\mathscr{H}}\, d\Gamma, \qquad d\Gamma \equiv \prod_{i=1}^{3N} dq_i\, dp_i$$

ハミルトニアンが運動量だけの関数であるから，座標に関する積分はただちに実行できて，V^N を得る（V は容器の容積）．次に運動量に関する積分は，ハミルトニアンが各自由度に関するものの和になっているから，各自由度に関する積分の積になる．各積分は同一の形をもっているので，1 自由度に関する積分の $3N$ 乗である．一つの積分は

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\beta p^2/(2m)}\, dp = \sqrt{\frac{2m}{\beta}}\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}\, dx = \sqrt{\frac{2\pi m}{\beta}}$$

$$\therefore \quad Z = \frac{1}{h^{3N}N!} V^N (2\pi mkT)^{3N/2} \quad (1)$$

これらに対応する熱力学関数は Helmholtz の自由エネルギーであって，

$$F = -kT \log Z = -NkT\left\{\frac{3}{2}\log T + \log\frac{V}{N} + \log\left[\frac{(2\pi mk)^{3/2} e}{h^3}\right]\right\} \quad (2)$$

と計算される．ただし Stirling の公式 $\log N! \cong N \log (N/e)$ で近似した．

次に T-p 分布の分配関数は

$$Y(T,\ p,\ N) = \int_0^{\infty} e^{-pV/kT} Z(T,\ V,\ N)\, dV$$

（1）を代入すれば

$$Y = \frac{1}{h^{3N}N!}(2\pi mkT)^{3N/2}\int_0^{\infty} e^{-pV/kT} V^N\, dV$$

この積分は $p/kT \equiv \alpha$ と書いて，次のように計算すればよい：

$$\int_0^{\infty} e^{-\alpha V} V^N\, dV = \left(-\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)^N \int_0^{\infty} e^{-\alpha V}\, dV = \left(-\frac{\partial}{\partial\alpha}\right)^N \alpha^{-1} = \frac{N!}{\alpha^{N+1}}$$

$$\therefore \quad Y(T,\ p,\ N) = \frac{1}{h^{3N}N!}(2\pi mkT)^{3N/2} N! \left(\frac{kT}{p}\right)^{N+1} \cong \frac{1}{h^{3N}}(2\pi mkT)^{3N/2}\left(\frac{kT}{p}\right)^N \quad (3)$$

ここでも $N \gg 1$ と考えて，指数を $N+1 \to N$ とした．これに対応する熱力学関数は Gibbs

の自由エネルギーであって，

$$G(T,\ p,\ N) = -kT\log Y$$
$$= -NkT\left\{\frac{5}{2}\log T - \log p + \log\left[\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{h^3}\right]\right\} \qquad (4)$$

(注) $p = -(\partial F/\partial V)_{T,N}$ または $V = (\partial G/\partial p)_{T,N}$ から $pV = NkT$ がただちに得られる．（2），（4）から $G = F + pV$ が成り立つことも確かめられる．エントロピーは $S = -(\partial F/\partial T)_{V,N}$ または $S = -(\partial G/\partial T)_{p,N}$ から求められるが，結果は $pV = NkT$ によって互いに一致する（例題［2］参照）：

$$S = Nk\left\{\frac{3}{2}\log T + \log\frac{V}{N} + \log\left[\frac{(2\pi mk)^{3/2}e^{5/2}}{h^3}\right]\right\}$$
$$= Nk\left\{\frac{5}{2}\log T - \log p + \log\left[\frac{(2\pi mk)^{3/2}ke^{5/2}}{h^3}\right]\right\} \qquad (5)$$

また $\mu = (\partial F/\partial N)_{T,V}$，または $G = N\mu$ から化学ポテンシャルは

$$\mu = kT\log\left[\frac{N}{V}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right] = kT\log\left[\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right] \qquad (6)$$

内部エネルギーは $U = -T^2\partial(F/T)/\partial T = \frac{3}{2}NkT$，比熱は $C_V = \frac{3}{2}Nk$，$C_p = \frac{5}{2}Nk$.

【9】 温度 T の熱浴に接して二つの系 I，II があり，その間に粒子の交換を許すある種の機構が存在する．I，II への粒子の分配（$N_{\rm I}$，$N_{\rm II}$）の起こる確率を分配関数 $Z_{\rm I}(N_{\rm I},\ T)$，$Z_{\rm II}(N_{\rm II},\ T)$ によって表し，最も確からしい分配を求める条件を導け．

【解】 系 I，II の合成系 I＋II は熱浴に接しているから，カノニカル分布にしたがってその微視的状態が実現される．系 I のエネルギーが $E_{\rm I}$ と $E_{\rm I} + dE_{\rm I}$ との間にあり，粒子数が $N_{\rm I}$ に等しく，また系 II についてもエネルギーが（$E_{\rm II}$，$E_{\rm II} + dE_{\rm II}$）内にあり，粒子数が $N_{\rm II}$ であるような合成系 I＋II の状態の起こる確率は，(5.70) を許されるすべての微視的状態について集めて，

$$f(E_{\rm I},\ N_{\rm I},\ E_{\rm II},\ N_{\rm II},\ T)\,dE_{\rm I}\,dE_{\rm II}$$
$$= \frac{1}{Z_{\rm I+II}}e^{-\beta(E_{\rm I}+E_{\rm II})}\,\Omega_{\rm I}(E_{\rm I},\ N_{\rm I})\,dE_{\rm I}\,\Omega_{\rm II}(E_{\rm II},\ N_{\rm II})\,dE_{\rm II} \qquad (1)$$

で与えられる（$\beta = 1/kT$）．$Z_{\rm I+II}$ は合成系 I＋II の分配関数で，その粒子数を N とすると，(5.49) からわかるように

$$Z_{\rm I+II}(N,\ T) = \sum_{N_{\rm I}=0}^{N} Z_{\rm I}(N_{\rm I},\ T)\,Z_{\rm II}(N - N_{\rm I},\ T) \qquad (2)$$

粒子数の分配（$N_{\rm I}$，$N_{\rm II}$）の確率だけを問題とするから，（1）をエネルギーについて積分して，

$$f(N_{\rm I},\ N_{\rm II}) = \frac{Z_{\rm I}(N_{\rm I},\ T)\,Z_{\rm II}(N - N_{\rm I},\ T)}{Z_{\rm I+II}(N,\ T)} \qquad (N_{\rm II} = N - N_{\rm I}) \qquad (3)$$

を得る．最も確からしい分配（$N_{\rm I}{}^*$，$N_{\rm II}{}^*$）はこれを最大ならしめる $N_{\rm I}$，$N_{\rm II}$ の値であるから，

$$Z_{\rm I}(N_{\rm I}{}^*,\ T)\,Z_{\rm II}(N - N_{\rm I}{}^*,\ T) = \max. \qquad (4)$$

または $F = -kT\log Z$ によって各系の Helmholtz 自由エネルギーを導入すると，

$$F_{\mathrm{I}}(N_{\mathrm{I}}^*,\ T) + F_{\mathrm{II}}(N - N_{\mathrm{I}}^*,\ T) = \min. \tag{5}$$

ゆえに

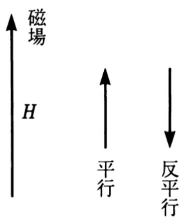
$$\frac{\partial}{\partial N_{\mathrm{I}}} F_{\mathrm{I}}(N_{\mathrm{I}},\ T) = \frac{\partial}{\partial N_{\mathrm{II}}} F_{\mathrm{II}}(N_{\mathrm{II}},\ T) \qquad (N_{\mathrm{I}} + N_{\mathrm{II}} = N)$$

あるいは化学ポテンシャル $\partial F/\partial N = \mu$ を用い,

$$\mu_{\mathrm{I}}(N_{\mathrm{I}}^*,\ T) = \mu_{\mathrm{II}}(N_{\mathrm{II}}^*,\ T) \tag{6}$$

(注) 合成系 I＋II の Helmholtz 自由エネルギーは（2）の分配関数から定まるが，系 I，II がともに十分大きいときには（この条件は最も確からしい分配が熱平衡値に対応するために必要），（5）の左辺に N_{I}^* を代入した値で近似してよい．これが自由エネルギーの加算性の意味するところである．この証明は例題［5］の（ii）と同様．

【10】 スピン 1/2 の粒子が磁場 H の中に置かれると，Zeeman 効果としてそのエネルギー準位は $-\mu H$，$+\mu H$ の二つに分れ，それぞれ磁場の方向に磁気モーメント μ または $-\mu$ をもつ．このような粒子 N 個から成る系が一様な磁場 H の中に置かれ，温度 T に保たれている場合，これをカノニカル分布によって取扱い，この系の内部エネルギー，エントロピー，比熱，全体としての磁気モーメント M を求めよ．



5-10 図　スピンの粒子の磁気モーメント

【解】 おのおののスピンは独立としているから，全系の分配関数 Z_N は一つのスピンに関する分配関数

$$Z_1 = e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H} = 2\cosh(\mu H/kT)$$

の N 乗に等しい（例題［7］）：

$$\therefore \quad Z_N = Z_1^N = [2\cosh(\mu H/kT)]^N \tag{1}$$

Helmholtz 自由エネルギーは

$$F = -NkT\log\{2\cosh(\mu H/kT)\} \tag{2}$$

これから

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk\left[\log\left\{2\cosh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right\} - \frac{\mu H}{kT}\tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right)\right] \tag{3}$$

$$U = F + TS = -N\mu H\tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \tag{4}$$

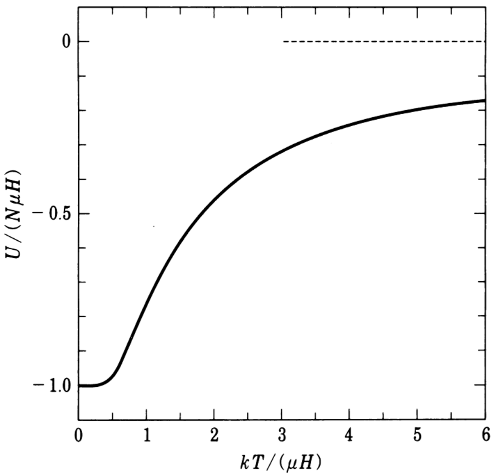
$$M = -\frac{\partial F}{\partial H}\left(= N\bar{\mu} = N\frac{\mu e^{\beta\mu H} - \mu e^{-\beta\mu H}}{e^{\beta\mu H} + e^{-\beta\mu H}}\right)$$

$$= N\mu\tanh\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \tag{5}$$

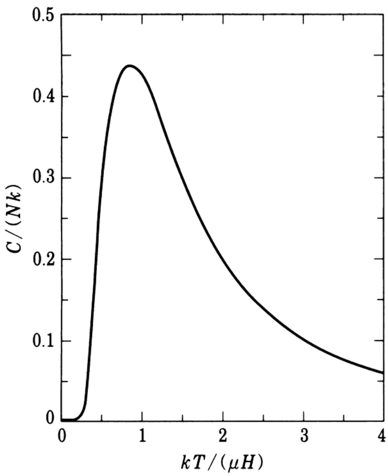
$$C = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H = Nk\left(\frac{\mu H}{kT}\right)^2 \Big/ \cosh^2\left(\frac{\mu H}{kT}\right) \tag{6}$$

（U は $-T^2\partial(F/T)/\partial T$ から求める方が楽である．また当然 $U = -MH$.）これらを図に示せば 5-11，5-12，5-13 図のようになる．

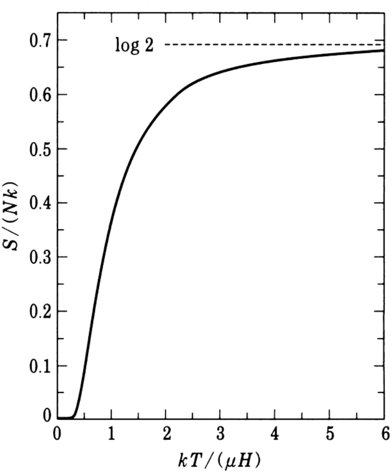
(注) この問題は例題［4］と同じことである．F は第 3 章問題［29］の F^* に当る．



5 - 11 図



5 - 12 図



5 - 13 図

【11】 大分配関数 $\Xi(T,\ \mu,\ V)$ について次の関係を証明せよ：

$$pV = kT \log \Xi$$

【解】 簡単のため粒子は1種類とする．Ξ の定義（5.74 b）により，

$$kT\frac{\partial \log \Xi}{\partial V} = \sum_{N=0}^{\infty}\sum_{l}\left(-\frac{\partial E_{N,l}}{\partial V}\right)\exp\left[-\beta(E_{N,l}-N\mu)\right]\Big/\Xi$$

$$= \sum_{N=0}^{\infty} P_r(N)\, p_N = p \qquad (1)$$

であることがわかる．ここに p_N は（N, T, V）の状態での圧力，p はそれを粒子数の分布確率 $P_r(N)$ で平均したもので，粒子数不定の系として観測される圧力にほかならない．ところで体積 V が大きいなら $\log \Xi$ が V に比例すること，すなわち

$$\partial \log \Xi/\partial V = \log \Xi/V \qquad (2)$$

が成り立つことが次のようにして示される．（2）を認めれば（1）は証明すべき関係を与える．（2）の証明のために，体積 V の空間に仕切りを入れ，n 個の等しい体積 V/n の部分に分けたとする．仕切りは透熱であり，粒子をも通す．全体は μ, T 一定の熱・粒子源に接触している．仕切りを入れたことで巨視的な性質は変らない．統計力学的には，仕切りと系との相互作用，各部分の間の相互作用は弱いと考え，各部分をほとんど独立な系と見なす．したがって，各部分に N_1, N_2, … 個の粒子が分配されているという条件での全体の分配関数 $Z(N_1, N_2, \cdots, T, V)$ は各部分の分配関数の積に等しい（例題［7］）：

$$\therefore \quad Z(N_1, N_2, \cdots, T, V) = Z(N_1, T, V/n)\, Z(N_2, T, V/n) \cdots$$

これを（5.74 c）の定義に入れれば，

$$\Xi(\mu, T, V) = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N\mu} \sum_{N_1+N_2+\cdots=N} Z(N_1, N_2, \cdots, T, V)$$

余談　**Kinetic entropy**

慧眼なる読者は気づかれたであろうが，(5.27) によるエントロピーは時間によって変らず，§2.10 の孤立系に対する熱力学第2法則たるエントロピー増大の原理を説明しない．この増大則の統計的解釈に当り，Boltzmann は希薄気体に対する時間的にゆらぐエントロピーを基礎とした．μ 空間（次元数 s）を大きさ $\Delta\,(\gg h^s)$ の細胞に分割し，τ 番目の細胞内の状態をもつ気体分子の数を N_τ とするとき，気体の状態はこの数の組（N_1, N_2, …）で指定されると考える（Δ を微小と考えると $f_\tau = N_\tau/\Delta$ が（5.9）の分布関数に分子数密度を掛けたものになる）．この状態を与える微視的状態の数（number of complexion とよばれた）$W(N_1, N_2, \cdots) = CN!\Delta^N/\prod_\tau N_\tau!$ （$C^{-1} = N!\,h^{Ns}$）に対応するエントロピーは $S(N_1, N_2, \cdots) = k\log W(N_1, N_2, \cdots) = -kH$，ただし N に依存する定数項を除いて，

$$H \cong \sum_\tau N_\tau \{\log(N_\tau/\Delta) - 1\} \qquad (H\text{ 関数})$$

で与えられる．(5.101) はこれを拡張したものである．R. H. Fowler はこのような定義のものを kinetic entropy，(5.27) によるものを statistical entropy とよんで，厳格に区別した．時間の入った問題で熱力学的取扱いを基礎づけようとすれば，kinetic entropy の導入は避けられないが，その精密化には Gibbs のほか多くの人々による試みがあり，一致した結論に至っていない．

$$= \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{N_1+N_2+\cdots=N} e^{\beta(N_1+N_2+\cdots)\mu} Z(N_1,\ T,\ V/n) Z(N_2,\ T,\ V/n) \cdots$$

ここで総数 N についての和は，N_1，N_2，… についての独立な和となるから，

$$\Xi(\mu,\ T,\ V) = [\Xi(\mu,\ T,\ V/n)]^n$$

$$\therefore\quad \log \Xi(\mu,\ T,\ V) = n \log \Xi(\mu,\ T,\ V/n)$$

これは（2）の関係に等しい（$1/n = \alpha$ とおけば，$\log \Xi(\mu,\ T,\ \alpha V) = \alpha \log \Xi(\mu,\ T,\ V)$）．

【12】 グランドカノニカル集団の方法を用いて理想量子気体の分布関数

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \mp 1} \qquad \left(\text{複号は}\ \begin{matrix}\text{上が Bose - Einstein 統計のとき}\\ \text{下が Fermi - Dirac 統計のとき}\end{matrix}\right)$$

を証明し，さらに，エントロピーの式（5.94 a）および Helmholtz 自由エネルギーを与える公式を導け．

【解】 1粒子量子状態 τ のエネルギーを $\varepsilon_\tau\ (\tau = 1,\ 2,\ \cdots)$ とし，その量子状態にある粒子数を n_τ と書こう．全系の量子状態は $\{n_\tau\} = (n_1,\ n_2,\ \cdots)$ によって指定される．全系のエネルギーは

$$E_n = \sum_\tau \varepsilon_\tau n_\tau \tag{1}$$

ただし全粒子数は N であるから

$$N = \sum_\tau n_\tau \tag{2}$$

分配関数 Z_N はしたがって

$$Z_N = \sum_{\{N_\tau\}} e^{-\beta \sum_\tau \varepsilon_\tau n_\tau} \tag{3}$$

ただし和は（2）の制限つきで行う．

さて大分配関数は（5.74 c）により

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N\mu} Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta N\mu} \sum_{\{n_\tau\}} e^{-\beta \sum_\tau \varepsilon_\tau n_\tau} = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\{n_\tau\}} e^{\beta \sum_\tau (\mu-\varepsilon_\tau) n_\tau}$$

この形まで変形すると，N に関する和により（2）の制限がはずれるから，おのおのの n_τ の和を独立にとることができる：

$$\Xi = \sum_{n_1} \sum_{n_2} \cdots e^{\beta \sum_\tau (\mu-\varepsilon_\tau) n_\tau} = \prod_\tau \sum_{n_\tau} e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau) n_\tau} \tag{4}$$

さて，この和を実行するには統計を考えに入れなければならない．

Bose - Einstein 統計では $n_\tau = 0,\ 1,\ 2,\ \cdots$，とすべての自然数およびゼロをとるから，

$$\sum_{n=0}^{\infty} e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n} = (1 - e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)})^{-1}$$

ただし，$\mu < \varepsilon_\tau$（すべての τ について）が必要である．

Fermi - Dirac 統計の場合には $n_\tau = 0,\ 1$ だけであるから，

$$\sum_n e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n} = 1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}$$

以上をまとめて

$$\sum_n e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n} = \{1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\}^{\mp 1} \tag{5}$$

$$\therefore\quad \Xi = \prod_\tau \{1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\}^{\mp 1} \tag{6}$$

さて，1粒子量子状態 τ を占めている粒子数が n_τ である確率は，(5.73b) を同一の n_τ を与えるすべての量子数 $\{n_\sigma\}$ について加え合せて，

$$P_\tau(n_\tau) = e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau} \prod_\sigma{}' \sum_{n_\sigma} e^{\beta(\mu-\varepsilon_\sigma)n_\sigma} \Big/ \Xi$$

ただし,分子の $\prod'$ は σ に関する積から τ を除くことを表す.(4) を分母に代入すると約せて

$$P_\tau(n_\tau) = e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau} \Big/ \sum e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau} \tag{7}$$

ゆえに，量子状態 τ にある平均粒子数 $\bar{n}_\tau$ は

$$\bar{n}_\tau = \sum_{n_\tau=0}^{\infty} n_\tau P_\tau(n_\tau) = \frac{\sum n_\tau e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}}{\sum e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}}$$
$$= \frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\{\sum e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}\} \tag{8}$$

和に対する結果 (5) を用いれば，

$$\bar{n}_\tau = \mp\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\{1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\}$$
$$= \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}}{1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)} \mp 1} \tag{9}$$

熱力学関数を求めるには§5.14の表にある $J = -kT\log\Xi$ を用いるのがよい（例題[11] 参照）．(6) により

$$J = -pV = -kT\log\Xi = \pm kT\sum\log\{1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\} \tag{10a}$$
$$= \mp kT\sum\log(1 \pm \bar{n}_\tau) \tag{10b}$$

ただし，

$$1 \pm \bar{n}_\tau = (1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)})^{-1} \tag{11}$$

を用いた．§3.1 の (3.5) の関係から

$$S = -\frac{\partial J}{\partial T} = \mp k\sum\log\{1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}\} - \frac{1}{T}\sum\frac{\mu-\varepsilon_\tau}{e^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)} \mp 1} \tag{12a}$$
$$= (-J - N\mu + E)/T \tag{12b}$$

ただし，(12b) には

$$N = \sum\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)} \mp 1}, \qquad E = \sum\frac{\varepsilon_\tau}{e^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)} \mp 1} \tag{13}$$

を用いた．(12b) は当然の結果である ($TS = pV - G + E$)．一方，(11) と (9) から

$$\bar{n}_\tau/(1 \pm \bar{n}_\tau) = e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}, \qquad \therefore \quad \log\{\bar{n}_\tau/(1 \pm \bar{n}_\tau)\} = \beta(\mu-\varepsilon_\tau) \tag{14}$$

(11)，(14) を用いて (12a) を書き直すと

$$S = \pm k\sum\log(1 \pm \bar{n}) - k\sum\bar{n}_\tau\log\{\bar{n}_\tau/(1 \pm \bar{n}_\tau)\}$$
$$= k\sum[-\bar{n}_\tau\log\bar{n}_\tau \pm (1 \pm \bar{n}_\tau)\log(1 \pm \bar{n}_\tau)] \tag{15}$$

となる．Helmholtz 自由エネルギー F は $J = -pV = F - G = F - N\mu$ により

$$\left.\begin{aligned} F &= J + N\mu = N\mu \pm kT\sum\log(1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)}) \\ N &= \sum\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)} \mp 1} \end{aligned}\right\} \tag{16}$$

で N，V，T の関数として与えられる．

演 習 問 題

〔A〕

【1】 初等的な気体分子運動論の考えによって，理想混合気体に対する Dalton の法則を説明せよ．

【2】 理想気体内に仮想的な面積素片を考え，それを気体分子が通過することによってその面積素片を通して運動量の交換があるとし，面積素片の両側が互いにおよぼし合う圧力を計算する式を求め（Lorentz の方法），気体分子の速度分布が Maxwell 分布（5.100）にしたがうものとして，これを計算せよ．

【3】 体積 V の容器に圧力 p で希薄な気体がつめられている．気体分子の速度分布は Maxwell 分布であるとして，器壁にあけた小さい孔（面積 A）から気体のもれる速さを計算せよ．ただし器外は真空とする．

また壁を yz 面として，穴から吹き出る気体分子の x 方向の速度分布を求めよ．

【4】 高温の気体を閉じ込めた炉がある．炉の小さな窓からもれる光によって気体分子の輝線スペクトルの一本を分光計で観測する．気体分子の速度は Maxwell 分布にしたがうとすれば，観測されるスペクトル線は幅が広がって見える（Doppler broadening という）．その強度 I と波長 λ との関係は次式で与えられることを示せ：

$$I(\lambda) \propto \exp\left\{-\frac{mc^2(\lambda-\lambda_0)^2}{2\lambda_0{}^2 kT}\right\}$$

ただし T は炉の温度，c は光速度，m は分子の質量，λ_0 は分子が静止しているときの輝線スペクトルの波長である．

【5】 $0 \leqq x \leqq l$ の範囲で運動している質量 m の質点がある．$x=0$，l では壁によって弾性的にはね返るものとする．（i） 位相空間 (x, p) におけるこの質点の軌道を図示し，（ii） エネルギー E 以下の位相空間の体積 $\Gamma_0(E)$ を求め，（iii） $x=l$ の壁をゆっくり動かす場合，$\Gamma_0(E)$ が不変に保たれることを示せ（断熱不変性）．（iv） 量子力学的に取扱い，E 以下のエネルギーをもつ量子状態の数 $\Omega_0(E)$ を求め，$\Gamma_0(E)$ と比較せよ．

【6】 一辺 l の立方体の箱の中に閉じ込められた 1 個の粒子について，状態数 $\Omega_0(E)$ を量子力学的に求め，これを古典的位相空間の体積と比較せよ．状態密度はどうなるか．

【7】 振動数 ν をもつ一つの振動子の位相空間において，等エネルギー面はどんな形をもつか．エネルギー E 以下の位相空間の体積 $\Gamma_0(E)$ を求めよ．次にこの振動子について，E 以下のエネルギーをもつ量子状態の数 $\Omega_0(E)$ を求め，E が大きいとき

$$\Gamma_0(E)/h \sim \Omega_0(E)$$

なる関係にあることを示せ．

【8】（i） N 個（$N \gg 1$）の振動子の系が全エネルギー E をもって熱平衡にある場合，その中の一つの振動子が量子状態 n にあることの確率を求めよ．（ヒント：　例題［3］の W_M を用いよ）．

（ii） N 個の単原子分子から成る理想気体が全エネルギー E をもって熱平衡にある場合，その中の1個の粒子がエネルギー $\varepsilon = \boldsymbol{p}^2/(2m)$ の運動状態にある確率は $\exp(-\varepsilon/kT)$ に比例することを示せ．（ヒント：　例題［2］の $\Omega_0(E, N)$ を用いよ．）

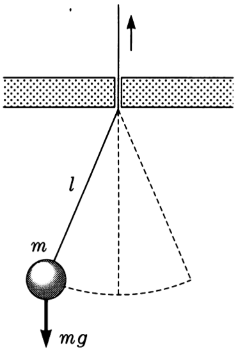
【9】 体積 V の箱の中に N 個の気体分子が入っている．この一部分をとり，その体積を v とし，その中にある気体分子の数 n を考える．一つの分子が v の中に見出される確率は，この系の平衡状態では v/V であるとし，

（i） 分子数 n の確率分布 $f(n)$ を求めよ．

（ii） $\bar{n}$，$\overline{(n-\bar{n})^2}$ を計算せよ．

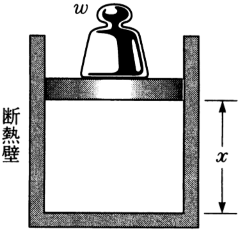
（iii） N，$\bar{n}$ がともに大きい場合，Stirling の式を用い，$f(n)$ は Gauss 分布に近いことを示せ．

（iv） $v/V \to 0$，$V \to \infty$，$N/V =$ 一定の極限では $f(n)$ は Poisson 分布 $f(n) = e^{-\bar{n}}(\bar{n})^n/n!$ に近づくことを示せ．



【10】 右図のように質量 m のおもりをぶらさげた糸を小さい孔に通し，糸をゆっくり引上げる．この過程において系に加えられる仕事を考えて，この振り子のエネルギーおよび振動数のこの“断熱過程”による変化を求めよ．ただし振り子の振れは小さいとする．

【11】 準静的断熱過程（5.35）によって座標 x が極めてゆっくり変化する場合にはエントロピー $S(x)$ は変らないことをエントロピー増大の原理によって証明せよ．（ヒント：dx/dt の関数として dS/dt がどういう形をもつか考えよ．）



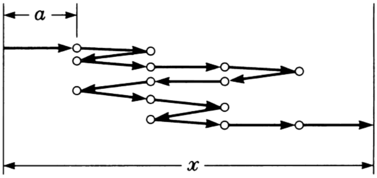
【12】 図のように考える系がピストンをそなえた断熱壁から成る箱の中に閉じ込められているとする．ピストンには重さ w のおもりがのせられている．おもりを含めた全体を一つの孤立系と考え，ミクロカノニカル分布から

$$p = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

を導け．またこの式を単原子分子理想気体に適用して状態方

程式 $p = \frac{2}{3} E/V$ を証明せよ．

【13】 $n\,(\gg 1)$ 個の要素から成る鎖が 1 次元的に右図のように相連なっている．それぞれの要素の長さを a とし，鎖の両端の距離を x とする．x の関数としてこの鎖のエントロピーを求め，この鎖が温度 T にある場合，鎖の両端の距離を x に保つためにここに加えなければならない力（張力）と温度との関係を求めよ．ただし鎖の関節は自由に折れ曲がるものとする．



【14】 振動数 ν の振動子 N 個から成る系がある．これを古典的に取扱い，

（ i ） この系の古典的状態数を求め，

（ii） これを用い，ミクロカノニカル集団の考えにより，この系のエネルギーと温度との関係を導け．

【15】 質量 m，固有角振動数 ω をもつ 1 個の振動子について，分配関数を，（ i ） 古典的に，（ii） 量子論的に計算せよ．また（iii） このような振動子 N 個から成る系の内部エネルギー，エントロピー，熱容量を温度の関数として求めよ．

【16】 一様な重力場にある気体の圧力 p は温度が一様であれば，$p(z) = p(0)\exp(-mgz/kT)$ にしたがって高さとともに減少することを示せ．ここに m は分子の質量である．

【17】 古典統計にしたがう粒子 N 個から成る理想気体がある．粒子 1 個のエネルギー ε は運動量の大きさ p に比例して，$\varepsilon = cp$ で与えられるものとする．粒子の内部構造は考えないものとして，この理想気体の熱力学関数を定めよ．

【18】 単原子分子 N 個から成る理想気体，または N 個の振動子から成る系がある．これらが温度 T のカノニカル分布をもつとき，その全エネルギー E の最も確からしい値 E^* を求め，これらがカノニカル分布による平均値 $\bar{E}$ に一致することを確かめよ．

【19】 単原子古典理想気体についてのグランドカノニカル分配関数が

$$\Xi = e^{\lambda f}$$

の形に与えられることを示し，f および λ の意味を述べよ．

【20】 体積 V の中に N 個の分子から成る単原子理想気体がある．この体積中の小部分 v に含まれる粒子の数 n は，Poisson 分布，$P_n = e^{-\bar{n}}(\bar{n})^n/n!$ で与えられることを T - μ 分布の考えを用いて示せ．

【21】 T - p 分布について，分配関数を Y とするとき，

$$G(T,\ p,\ N) = -kT\log Y$$

がGibbsの自由エネルギーに等しいことを示せ．

【22】 次の粒子をFermi統計，Bose統計の別によって分類せよ：

α 粒子， ^{3}He， H_2 分子， 陽電子， $^6Li^+$ イオン， $^7Li^+$ イオン

【23】 質量 m の粒子から成る気体の密度が十分小さく，温度が十分高く，

平均のde Broglie波長 ≪ 粒子間の平均距離

なる条件が満たされるときには，Fermi統計，Bose統計の別なく，Boltzmann統計を十分よい近似として用いてよいことを示せ．

【24】 ある系がエネルギー E_s の状態 s にある確率を p_s とする．系の平均エネルギーは E に保たれるとすると，

$$S = -k \sum_s p_s \log p_s$$

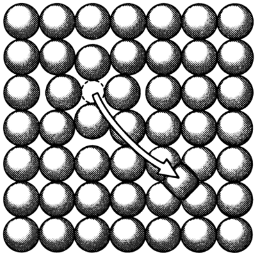
で定義されたエントロピーを極大にする p_s はカノニカル分布であることを示せ．

〔**B**〕

【25】 理想気体の断熱準静的過程に対するPoissonの式 $pV^\gamma =$ 一定 を，初等的な気体分子運動論の考えによって導け．（ヒント： 分子間の衝突が果たす役割に注意せよ．）

【26】 振動子 N 個から成る系の状態数 $\Omega_0(E)$ をしらべ，この系が§5.6の意味において正常であることを示せ．

【27】 N 個の原子が規則正しく並んで完全結晶を作っている．これらの原子の内 n 個（$1 \ll n \ll N$）を格子点から格子間隙に移すと，Frenkel型の欠陥 n 個ができ，不完全結晶となる．格子間隙の原子が入り得る点の数 N' は N と同程度であり，1個の原子を格子点から格子間隙に移すに要するエネルギーは w であるとする．$w \gg kT$ なる程度の温度 T での熱平衡状態では次式が成り立つことを示せ：

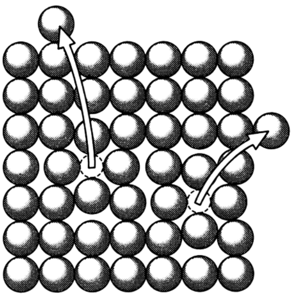


$$\frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = e^{-w/kT} \qquad \text{または} \qquad n \cong \sqrt{NN'}\, e^{-w/2kT}$$

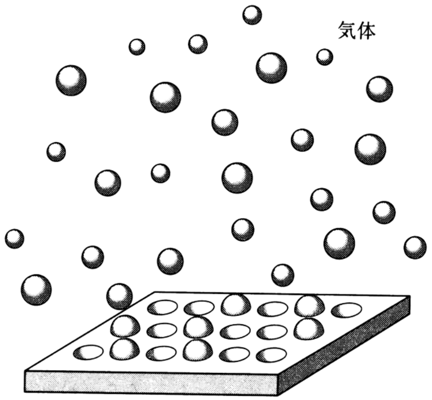
【28】 N 個の原子が規則正しく並んで，完全結晶を作っている．これら原子の内 n 個（$1 \ll n \ll N$）を結晶内部の格子点から結晶の表面の格子点へ移すと，Schottky型の欠陥ができ，不完全結晶となる．1個の原子を内部から表面に移すに要するエネルギーを w とする．$w \gg kT$ なる温度 T の熱平衡状態では

$$\frac{n}{N+n} = e^{-w/kT} \qquad \text{または} \qquad n \cong N e^{-w/kT}$$

となることを示せ．ただし結晶の体積変化の影響は無視してよいものとする．



【29】 気体分子1個を吸着しうる吸着点 N 個を有する吸着面がある．これが（圧力 p，温度 T で定められる）化学ポテンシャル μ をもつ理想気体と接触している場合，被覆比 θ（吸着分子の数/吸着点の数）を定めよ．ただし，吸着された分子は自由な状態に比べて，$-\varepsilon_0$ のエネルギーにあるとする．（グランドカノニカル分布によって考えよ．）特に単原子分子として μ について例題［8］の結果を用い，θ と p の関係を定めよ．

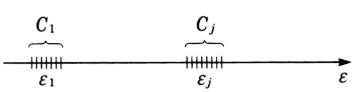


【30】 例題［10］に述べられたスピン系について全磁気モーメント M のゆらぎ $\overline{(M-\overline{M})^2}$ を求めよ．

【31】 総数 N 個の粒子から成る系がある．その個々の粒子に許される量子状態の集りをそれぞれエネルギーのほぼ等しいグループに分け，j 番目のグループのエネルギーを ε_j，その中の量子状態の数を C_j とし，全系の状態を各グループに属する粒子数 N_j の組によって指定する．（ i ） $\{N_j\}$ の組で指定された状態の熱力学的重率 $W\{N_j\}$ は，この粒子系の統計により，

$$W\{N_j\} = \prod_j \frac{(N_j + C_j - 1)!}{N_j!(C_j - 1)!} \qquad \text{(B. E.)}$$

$$W\{N_j\} = \prod_j \frac{C_j!}{N_j!(C_j - N_j)!} \qquad \text{(F. D.)}$$



で与えられることを示せ．（ii） 全系が温度 T の熱浴に接しているとして，分配 $\{N_j\}$ のうち最も確からしいものを定め，これにより，各1粒子状態が占められる確率として，B. E.または F. D. の分布（5.90)，（5.91）を導け．（iii） 全系のエネルギー E が一定であるとして（ミクロカノニカル分布として）（ii）と同様の結果を導け．

【32】 理想気体では，その統計性のいかんにかかわらず

$$p=\frac{2}{3}\frac{E_{\text{kin}}}{V}$$

が成り立つことを示せ．ここに E_{kin} は全運動エネルギーである．（ヒント：（i） (5.94 c) を用いよ．（ii） 別法として，$p=(\partial E/\partial V)_S$ を用いよ．）

【33】 理想気体でグランドカノニカル分布について次式を証明せよ：

（i） $\overline{(N-\bar{N})^2}=kT\dfrac{\partial}{\partial\mu}\bar{N}$

（ii） 古典統計では $\overline{(N-\bar{N})^2}=\bar{N}$

（iii） 量子統計では $\overline{(n_\tau-\bar{n}_\tau)^2}=\bar{n}_\tau(1\pm\bar{n}_\tau)$ （＋：B. E.，－：F. D.）

〔C〕

【34】 $X=\partial\mathscr{H}(p,\ q,\ x)/\partial x$ の時間平均が位相平均 (5.13) に等しいこと（エルゴード定理）を認めれば，x がゆっくり変る準静的断熱過程について $\Omega_0(E,\ x)$ が不変であることを示せ．

【35】 量子状態 $\pm\varepsilon_0$ だけをとりうる粒子 N 個（例，スピン系）が，ある方法によって，全エネルギー E が正であるような状態におかれたとする．この系に理想気体温度計を接触させたとすればどんな結果が得られるか．

【36】 電荷 e をもつ粒子の空間分布が数密度 $n(\boldsymbol{r})$ であるとする．外場のポテンシャルを φ_{ext} とすれば，全位置エネルギーは

$$U=\frac{1}{2}e^2\int\int\frac{n(\boldsymbol{r})\,n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}d\boldsymbol{r}\,d\boldsymbol{r}'+e\int n(\boldsymbol{r})\,\varphi_{\text{ext}}\,d\boldsymbol{r}$$

である．この系のエントロピーが

$$S=-k\int n(\boldsymbol{r})\{\log n(\boldsymbol{r})-1\}\,d\boldsymbol{r}$$

であるとして，平衡状態において $n(\boldsymbol{r})$ の満たす式，および静電ポテンシャル $\varphi(\boldsymbol{r})$ の満たす式を求めよ．

問 題 解 答

【1】 例題［1］の解で導いた式（1）は数種の分子があっても成立する：

$$p=\frac{2}{3}\frac{1}{V}\sum_r\sum_i\frac{p_{ri}{}^2}{2m_r} \tag{1}$$

ただし，m_r は r 種の分子の質量であり，p_{ri} は r 種の第 i 分子の運動量である．ところで

$$p_r=\frac{2}{3}\frac{1}{V}\sum_i\frac{p_{ri}{}^2}{2m_r}$$

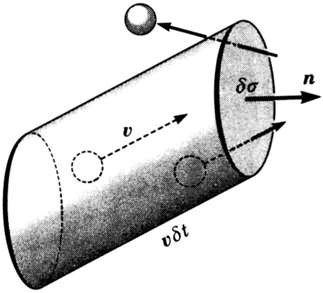
は，体積 V の中にある r 種の分子が壁に衝突するためにおよぼす圧力であるが，これは他の種の分子がなくても同一である．すなわち p_r は r 種気体の分圧であって，（1）により全圧力は分圧の和になっている：　$p=\sum_r p_r$．

【2】 気体中にとった面積素片を $\delta\sigma$ とし，その法線を n としよう．この面素片を通して δt 時間の間に裏側から表側へ与えられた運動量の法線成分を δP_n とすれば，圧力 p は

$$p=\delta P_n/(\delta\sigma\,\delta t) \tag{1}$$

理想気体の場合，この運動量の授与が分子の移動によって起こる．

この際，裏側から表へ抜ける分子が自身のもっている運動量を表へ運ぶことはもちろん，表側から裏へ抜ける分子によってその運動量 $\boldsymbol{p}$ を裏側がもらう，いいかえればそれによって運動量 $-\boldsymbol{p}$ を表へ与えることも勘定に入れなければならない．



速度が $\boldsymbol{v}$ である分子に着目すると，δt 時間内に問題の面素片を通過するのは右図に示した斜の筒：$\delta\sigma$ を底面とし $\boldsymbol{v}\,\delta t$ を母線とする筒の中にある分子である．その数は，速度 $\boldsymbol{v}$ をもつ分子の数密度 $n(\boldsymbol{v})$ を用いて $n(\boldsymbol{v})\,\delta\sigma\,v_x\,\delta t$ と書ける（$\delta\sigma$ の法線方向を x とした）．この各分子が法線運動量 mv_x をもっているから，裏から表へ抜ける分子の寄与 $\delta_1 P_n$ は

$$\delta_1 P_n=\sum_{v_x>0} n(\boldsymbol{v})\,\delta\sigma\,v_x\,\delta t\,mv_x$$

次に表から裏へ抜ける，速度 $\boldsymbol{v}$（$v_x<0$）をもつ分子に対しても同様，その数は $n(\boldsymbol{v})\delta\sigma\,|v_x|\,\delta t=-n(\boldsymbol{v})\,\delta\sigma\,v_x\,\delta t$ である．その分子 1 個の通過により面積片の表側は $-m\boldsymbol{v}$ の運動量を得ることになる．したがって表から裏へ抜ける分子の寄与 $\delta_2 P_n$ は

$$\delta_2 P_n=\sum_{v_x<0} n(\boldsymbol{v})\,\delta\sigma\,v_x\,\delta t\,mv_x$$

ゆえに，

$$\delta P_n=\delta_1 P_n+\delta_2 P_n=\sum_{\text{すべての } \boldsymbol{v}} n(\boldsymbol{v})\,mv_x{}^2\,\delta\sigma\,\delta t$$

したがって，圧力 p は（1）により

$$p=\sum_{\boldsymbol{v}} n(\boldsymbol{v})\,mv_x{}^2=nm\overline{v_x{}^2}=\frac{nm}{3}(\overline{v_x{}^2}+\overline{v_y{}^2}+\overline{v_z{}^2})=\frac{2}{3}n\bar{\varepsilon}$$

となって Bernoulli の公式に一致する．ここに分子の速度分布は等方的であるとし，$\overline{v_x{}^2}=\overline{v_y{}^2}=\overline{v_z{}^2}$ とした．(5.100) で与えられる Maxwell の分布では

$$\begin{aligned} p&=nm\int_{-\infty}^{\infty}v_x{}^2\,dv_x\int_{-\infty}^{\infty}dv_y\int_{-\infty}^{\infty}dv_z\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m}{2kT}(v_x{}^2+v_y{}^2+v_z{}^2)\right]\\ &=nkT \end{aligned} \tag{2}$$

となる．ここに有名な公式

$$\sqrt{\frac{a}{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-(a/2)x^2}\,dx=1 \tag{3a}$$

$$\sqrt{\frac{a}{2\pi}}\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-(a/2)x^2}\,dx=\frac{1}{a} \tag{3b}$$

を用いた．

【3】 前問と同様に考える．今度は表から裏へ抜ける分子はないから，δt 時間に

$$-\delta N=\sum_{v_x>0}n(\boldsymbol{v})\,Av_x\,\delta t$$

だけの分子がもれる．すなわち もれる速さは

$$-\frac{dN}{dt}=A\int_0^{\infty}dv_x\int_{-\infty}^{\infty}dv_y\int_{-\infty}^{\infty}dv_z\cdot v_xn\,f(\boldsymbol{v})=An\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^{\infty}v_xe^{-mv_x^2/2kT}\,dv_x \tag{1}$$

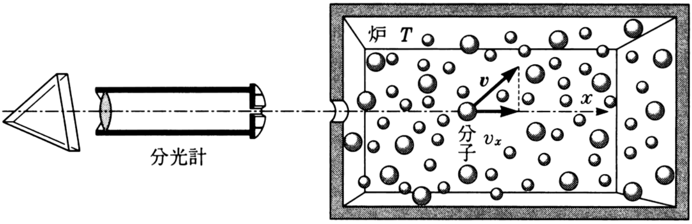
$$=An\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^{\infty}e^{-mv_x^2/2kT}d\left(\frac{v_x^2}{2}\right)=An\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}=A\sqrt{\frac{np}{2\pi m}} \tag{2}$$

（∵ $p=nkT$）．もれ出る分子の速度分布は（1）の積分の中で与えられている．すなわち速度が x 方向に v_x と v_x+dv_x の間にある確率は $v_x\exp\left(-\frac{m}{2kT}v_x^2\right)dv_x$ に比例する．確率として規格化すれば，

$$f(v_x)\,dv_x=\frac{m}{kT}\,v_xe^{-mv_x^2/2kT}\,dv_x \tag{3}$$

【4】 炉の窓から観測したとき，波長 λ_0 の光を発する分子が視線方向に v_x の速度成分をもつと，Doppler 効果によって，観測者には波長 $\lambda=\lambda_0(1+v_x/c)$ の光に見える．v_x について解くと，

$$v_x=c\,\frac{\lambda-\lambda_0}{\lambda_0} \tag{1}$$



分光計で波長 λ の位置にくる光の強度 $I(\lambda)$ を測定するとすれば，それは波長 λ の光を分光計に送る分子の個数に比例する．そのような分子は速度成分 v_x をもつから，Maxwell 分布により，炉中の分子数密度を n として，

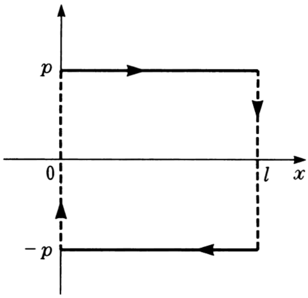
$$I(\lambda)\propto\frac{n}{(2\pi kT/m)^{3/2}}\iint_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)\right\}dv_y\,dv_z$$

$$=n\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right)\propto\exp\left(-\frac{mv_x^2}{2kT}\right) \tag{2}$$

これに（1）を代入すれば求める式が得られる．波長 λ についてGauss型で，その幅は

$\lambda_0\sqrt{kT/(mc^2)}$ の程度であることに注意.

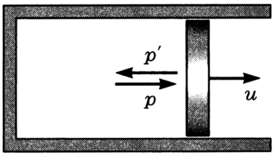
【5】（i） 正の向きに運動しているときの運動量を p とすれば，$x=l$ の壁では弾性的にはね返るのであるから，負の向きのときは $-p$. これらは $0<x<l$ で x の値によらず一定である．したがって位相点の軌道は左図のようになる．



（ii） エネルギーは $E=\dfrac{p^2}{2m}$ であって p とともに単調増大．したがって

$$\Gamma_0(E)=l\times 2p=2l\sqrt{2mE}$$

（iii） $x=l$ における壁が u の速度で動いているとき，弾性衝突の条件から $p/m-u=p'/m+u$. ゆえに 1 回の衝突で運動量の大きさは p から $p'=p-2mu$ に変化する．壁の位置が δl だけ変化するのに $\delta l/u$ だけ時間がかかるが，粒子はその間に $\delta l/u\div 2l/(p/m)=p\,\delta l/(2mul)$ 回衝突する．この結果運動量の大きさは $\delta p=-2mu\times p\,\delta l/(2mul)=-p\,\delta l/l$ だけ変化する．ゆえに $l\,\delta p+p\,\delta l=\delta(pl)=0$. したがって（ii）の結果により $\delta\Gamma_0(E)=0$.



（iv） Schrödinger 方程式は $-\dfrac{\hbar^2}{2m}\dfrac{d^2}{dx^2}\psi(x)=E\,\psi(x)$. この解は一般に $\psi(x)=A\sin(\sqrt{2mE}\,x/\hbar)+B\cos(\sqrt{2mE}\,x/\hbar)$ で与えられる．まず $\psi(0)=0$ でなくてはならないから $B=0$. 次に $\psi(l)=0$ でなくてはならないから $\sqrt{2mE}\,l/\hbar=\pi n$, $n=1, 2, \cdots$. ゆえに $E_n=(h^2/[8ml^2])n^2$ $(n=1, 2, \cdots)$ が固有エネルギーである．(5.20 a) により

$$\Omega_0(E)=\sum_{E_n\leqq E}1=\left[\sqrt{\frac{8ml^2}{h^2}E}\,\right]$$

ただし記号 [ ] はその中にある数より小さい最大の整数を意味するものとする．E が大きいところでは $\Omega_0(E)\sim 2l\sqrt{2mE}/h=\Gamma_0(E)/h$.

【6】 Schrödinger の方程式は

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\psi(x,\ y,\ z)=E\psi \tag{1}$$

$\psi(x,\ y,\ z)\equiv X(x)\,Y(y)\,Z(z)$ の形に仮定すると

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X}{dx^2}\Big/X-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y}{dy^2}\Big/Y-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z}{dz^2}\Big/Z=E$$

左辺の各項はそれぞれ x, y, z のみの関数であり，これを加えたものが V 中の任意の点 $(x,\ y,\ z)$ で定数 E に等しいというのであるから，それぞれが定数でなくてはならない：

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2X}{dx^2}=E^{(1)}X\,,\qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Y}{dy^2}=E^{(2)}Y\,,\qquad -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{d^2Z}{dz^2}=E^{(3)}Z$$

かつ

$$E^{(1)} + E^{(2)} + E^{(3)} = E$$

ここで各項について前問と同じ議論を行えば，結局

$$E_{n_1,n_2,n_3} = \frac{h^2}{8ml^2}(n_1{}^2 + n_2{}^2 + n_3{}^2) \qquad (n_i = 1,\ 2,\ \cdots) \tag{2}$$

を得る．このとき波動関数は $\psi_{n_1,n_2,n_3}(x,\ y,\ z) = A \sin\frac{n_1\pi x}{l} \sin\frac{n_2\pi y}{l} \sin\frac{n_3\pi z}{l}$. これで量子状態がことごとく数えあげられていることを証明しなければならないが，ここでは省略しよう．したがって

$$\Omega_0(E) = \sum_{E_n = E} 1 = \sum_{n_1{}^2 + n_2{}^2 + n_3{}^2 \leqq \frac{8ml^2}{h^2}E} 1 \tag{3}$$

$(n_1,\ n_2,\ n_3)$ を直交座標軸にとって考えると，すべての座標が自然数で与えられる格子点のおのおのが一つの量子状態に対応する．$\Omega_0(E)$ はすなわち半径が $\sqrt{8ml^2E/h^2}$ の球の内部にあるこのような格子点の数に等しい．E が大きいところではしたがってこの球の体積の 1/8 にほぼ等しい．ゆえに

$$\Omega_0(E) \sim \frac{4\pi}{3}\left[\frac{8ml^2E}{h^2}\right]^{3/2} \Big/ 8 = \frac{4\pi}{3}\frac{V}{h^3}(2mE)^{3/2} \tag{4}$$

古典的位相空間の体積は簡単に

$$\Gamma_0(E) = \int_{p^2 \leqq 2mE} d^3p\, d^3q = V \cdot \int_{p^2 \leqq 2mE} d^3p = V \cdot \frac{4\pi}{3}(2mE)^{3/2} \tag{5}$$

E が大きければ実際 $\Omega_0(E) \sim \Gamma_0(E)/h^3$ が成り立つ．状態密度は（4）から

$$\Omega(E) = \frac{d\Omega_0(E)}{dE} = 2\pi\frac{V}{h^2}(2m)^{3/2}E^{1/2} \tag{6}$$

（注） この問題では箱の壁が粒子を通さない固いものであるとしたから，波動関数は壁の位置でゼロになることが要求された．この境界条件の代りに，**周期的条件**を用いることがよくある．この条件では波動関数は x，y，z の各方向に周期 l をもって同じ値をくり返すとする．こうすれば（1）の解 ψ は

$$\psi = A\exp\left[2\pi i\left(\frac{n_1x}{l} + \frac{n_2y}{l} + \frac{n_3z}{l}\right)\right]$$
$$\equiv A\exp\left[i\,(k_xx + k_yy + k_zz)\right], \qquad k_x = 2\pi n_1/l \ \text{等}$$

となり，エネルギーは

$$E = \frac{\hbar^2}{2m}(k_x{}^2 + k_y{}^2 + k_z{}^2) = \frac{h^2}{8ml^2}(n_1{}^2 + n_2{}^2 + n_3{}^2) \tag{2}$$

となる．この場合 n_1，n_2，n_3 は負であってもよい．$\Omega_0(E)$ の計算は同じように，半径 $\sqrt{8ml^2E/h^2}$ の球の中にある格子点の数を求めればよい．今度はしかし格子間隔がちょうど前の倍，すなわち $2\pi/l$ になっているが，その代り球全体を考えるから，$\Omega_0(E)$ の答は同じである．

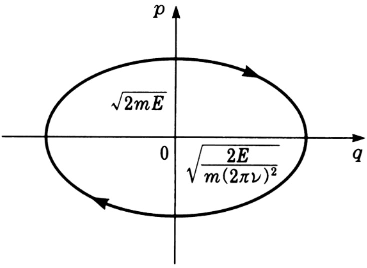
【7】 質量を m，座標を q，運動量を p とすると，ハミルトニアンは

$$\mathscr{H}(q,\ p) = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2}m(2\pi\nu)^2q^2$$

である．(5.1) にしたがって正準方程式を作ってみれば，これが振動数 ν の調和振動を与えることが確かめられる．等エネルギー面：$\mathscr{H}(q,\ p) = E$ は，したがって

$$\frac{p^2}{2mE} + \frac{m(2\pi\nu)^2}{2E}q^2 = 1$$

すなわち，q，p 軸を軸とする長円であって，その半径はそれぞれ $\sqrt{2E/\{m(2\pi\nu)^2\}}$，$\sqrt{2mE}$ である．したがってエネルギーが E 以下の位相空間の体積は



$$\Gamma_0(E) = \pi\sqrt{\frac{2E}{m(2\pi\nu)^2}}\sqrt{2mE} = \frac{E}{\nu} \tag{1}$$

この結果が質量 m を含まないことに注意．実際 正準変換：

$$p/\sqrt{m} = P, \qquad \sqrt{m}q = Q$$
$$(p\,\delta q - P\,\delta Q = 0)$$

によって m を含まないハミルトニアンを得ることができる．この変換に際してエネルギー面の形は変化（相変らず長円）するが $\Gamma_0(E)$ は不変量なのである．

振動子の量子状態のエネルギーは

$$E_n = \frac{1}{2}h\nu + nh\nu \qquad (n = 0, 1, 2, \cdots)$$

で与えられる．したがって

$$\Omega_0(E) = \sum_{E_n \leq E} 1 = \left[\frac{E + \frac{1}{2}h\nu}{h\nu}\right]$$

ただし記号［　］はその中にある数より小さい最大の整数を意味するものとする．E が大きいときは $\frac{1}{2}h\nu$ を省略することができるので，$\Omega_0(E) \sim E/(h\nu)$．$\Gamma_0(E) = E/\nu$ であるから，

$$\Gamma_0(E)/h \sim \Omega_0(E)$$

【8】（i） 例題［3］の解の（1）式により，N 個の振動子より成る系の全エネルギーが $E = \frac{N}{2}h\nu + Mh\nu$ であるときの熱力学的重率は $W_M = \frac{(M+N-1)!}{M!(N-1)!}$．次に特定の一つの振動子が $\varepsilon_n = \frac{1}{2}h\nu + nh\nu$ をもつという条件のもとでは，残りの $(N-1)$ 個の振動子系は $E' = E - \varepsilon_n = \frac{N-1}{2}h\nu + (M-n)h\nu$ のエネルギーをもつ．したがってその熱力学的重率は $W'_{M-n} = \frac{(M+N-n-2)!}{(M-n)!(N-2)!}$ で与えられる．等重率の原理により求める確率は

$$P_r(n) = \frac{W'_{M-n}}{W_M} = \frac{M(M-1)\cdots(M-n+1)\cdot(N-1)}{(M+N-1)\cdots(M+N-n-1)}$$

さて，$N \gg 1$，$M \gg n$ として，これを

$$P_r(n) \cong \frac{M^nN}{(M+N)^{n+1}} = \frac{N}{M+N}\left(\frac{M}{M+N}\right)^n$$

と近似しよう．$M/N \equiv m$ と書く．すると全系における一振動子当りの平均のエネルギーは $\frac{1}{2}h\nu + mh\nu$ である．上の式は m を用いて，

$$P_r(n) = \frac{1}{1+m}\left(\frac{m}{1+m}\right)^n \tag{1}$$

この式はまた，

$$\frac{m}{1+m} \equiv e^{-\beta h\nu} \qquad \text{すなわち} \qquad m = \frac{1}{e^{\beta h\nu}-1} \tag{2}$$

によって β を導入すれば，

$$P_r(n) = \frac{e^{-\beta nh\nu}}{e^{\beta h\nu}-1} \tag{1$'$}$$

とも書ける（$M \to \infty$ として規格化した）．

（1）式は，近似を用いて出したが，規格化の条件を満たしていることに注意しておこう．すなわち

$$\sum_{n=0}^{\infty} P_r(n) = \frac{1}{1+m}\sum_{n=0}^{\infty}\left(\frac{m}{1+m}\right)^n = 1$$

（ii） 例題［2］の解の（3）により，N 個の粒子がほぼ E の全エネルギーをもつ場合の熱力学的重率は

$$W(E,N) = \Omega_0'(E,N)\ \delta E = \frac{V^N}{h^{3N}N!}\cdot\frac{3}{2}N\cdot\frac{(2\pi mE)^{(3/2)N}}{\Gamma\left(\frac{3N}{2}+1\right)}\frac{\delta E}{E}$$

いま1個の粒子のエネルギーを ε に指定すれば，残りの $N-1$ 個の粒子について熱力学的重率は $W(E-\varepsilon, N-1)$ となる．したがって1個の粒子がエネルギー ε の一つの微視状態に見出される確率は

$$p(\varepsilon) = \frac{W(E-\varepsilon,N-1)}{W(E,N)} \propto \left[\frac{E-\varepsilon}{E}\right]^{(3/2)N} = \exp\left\{\frac{3}{2}N\log\left(1-\frac{\varepsilon}{E}\right)\right\}$$

ここで $E\to\infty, N\to\infty, E/N\to\frac{3}{2}kT$ の極限をとる．log の中を展開して ε/E の1次までを残せば，$p(\varepsilon)\to\exp(-\varepsilon/kT)$ を得る．（$W(E-\varepsilon,N-1)/W(E,N)$ の他の項を残してきちんとやれば規格化された答が得られる．）

【9】（i） 1個の分子が v の中に見出される確率を p とすれば $p = v/V$, $V-v$ の中に見出される確率は $1-p$, N 個のうち n 個が v に $N-n$ 個が $V-v$ に見出される確率は（それぞれの分子の位置分布は独立であり，かつ $N-n$ 個はどの分子でもよいのであるから）

$$f(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}p^n(1-p)^{N-n} \tag{1}$$

で与えられる．

（ii） 平均値の計算には母関数を用いるのがよい．

$$F(x) = \sum_{n=0}^{N} f(n)\,x^n \tag{2}$$

と定義すれば，（1）を入れ2項定理を用い，

$$F(x)=\{(1-p)+px\}^N \tag{3}$$

を得る．（2）により，$F(1)=\sum f(n)$．$F'(1)=\sum n\,f(n)$ 等は明らかであるから，

$$\bar{n}=\sum_{n=1}^{N} f(n)\,n=\frac{d}{dx}F(x)\Big|_{x=1}=Np\,\{1-p+px\}^{N-1}\Big|_{x=1}=Np=\frac{Nv}{V} \tag{4}$$

$$\overline{n(n-1)}=\sum_{n=2}^{N} f(n)\,n\,(n-1)=\frac{d^2}{dx^2}F(x)\,\Big|_{x=1}=N(N-1)\,p^2\,\{1-p+px\}^{N-2}\Big|_{x=1}$$
$$=N\,(N-1)\,p^2 \tag{5}$$

ところで

$$\overline{(n-\bar{n})^2}=\overline{n^2}-\bar{n}^2=\overline{n\,(n-1)}+\bar{n}-\bar{n}^2$$

と書けるから，（4），（5）により

$$\overline{(n-\bar{n})^2}=N\,(N-1)\,p^2+Np-N^2p^2=N\,p\,(1-p)=\frac{N}{V}\,v\left(1-\frac{v}{V}\right) \tag{6}$$

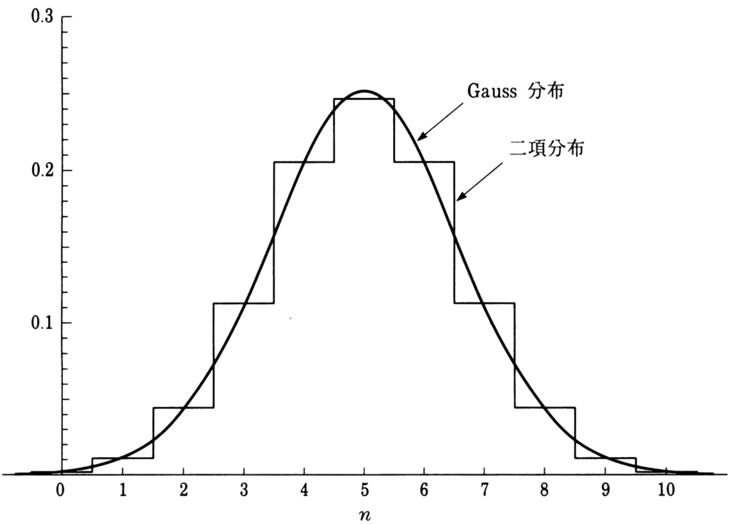
(iii) N, n を大きいとして Stirling の公式を用いれば，

$$\log f(n)$$
$$\sim N\log N-n\log n-(N-n)\log(N-n)+n\log p+(N-n)\log(1-p)$$
$$\equiv \phi(n) \tag{7}$$

これから $f(n)$ を最大にする n の値 n^* は

$$\phi'(n^*)=0 \qquad \text{すなわち} \qquad -\log\frac{n^*}{N-n^*}+\log\frac{p}{1-p}=0$$
$$\therefore\quad n^*=Np \tag{8}$$

となる．$\phi(n)$ を n^* の付近で展開すると，



$$\phi(n) = \phi(n^*) + \frac{1}{2}\phi''(n^*)(n-n^*)^2 + \cdots$$
$$= \phi(n^*) - \frac{1}{2}\left(\frac{1}{n^*} + \frac{1}{N-n^*}\right)(n-n^*)^2 + \cdots \qquad (9)$$

展開の先の項は $(n-n^*)^m \times O(N^{-m+1})$ であるから $n - n^* = O(N^{1/2})$ の範囲では無視される．すなわち この範囲で

$$f(n) \propto \exp\left[-\frac{1}{2\varDelta^2}(n-n^*)^2\right] \qquad (10)$$

としてよい (Gauss 分布)．ここに分散 $\varDelta$ は (9) により，

$$\varDelta^2 = n^*(N-n^*)/N = Np(1-p)$$

$n^*, \varDelta^2$ は (4)，(6) に一致する．

(iv)　の極限を求めるには，母関数 (3) についてこれを行い，それから (2) により，その展開係数として $f(n)$ の極限形を知るのが最も便利である．すなわち

$$\lim F(x) \equiv \bar{F}(x) = \lim \exp\{N\log[(1-p)+px]\} = \exp[\lim N\log\{1-p(1-x)\}]$$
$$= \exp[\lim\{-Np(1-x) + N\,O(p^2)\}]$$

$Np = Nv/V \to \bar{n}$, $N \times O(p^2) = N\,O(v^2/V^2) \to 0$ であるから，

$$\bar{F}(x) \equiv \sum_{n=0}^{\infty} \bar{f}(n)\,x^n = \exp[-\bar{n}(1-x)] \qquad (11)$$
$$\therefore \quad \bar{f}(n) = \frac{(\bar{n})^n}{n!}e^{-\bar{n}}$$

これは Poisson 分布である．

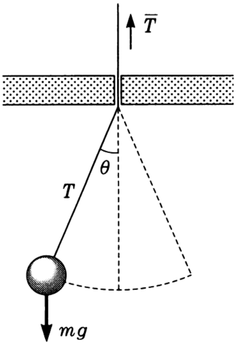
(注)　(4)，(5) の計算はもっと初等的に，たとえば

$$\bar{n} = \sum_{n=1}^{N} n\,f(n) = Np\sum_{n=1}^{N}\frac{(N-1)!}{(n-1)!\,(N-n)!}p^{n-1}(1-p)^{N-n}$$
$$= Np\{p + (1-p)\}^{N-1} = Np$$

のようにやることもできる．

【10】　位置のエネルギーの零点を支点の高さにとれば，エネルギー E_t は，ふれの角 θ が小さいとして，

$$E_t \equiv E - mgl = \frac{1}{2}ml^2\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}mgl\theta^2 - mgl \qquad (1)$$



ここに E は振り子としてのエネルギー（$-mgl$ は静止点での位置エネルギー）である．単振動については，運動エネルギーと位置のエネルギーの（1 周期についてとった）時間平均は等しい：　$l\overline{\dot{\theta}^2} = g\overline{\theta^2}$．ゆえに

$$E \equiv E_t + mgl = mgl\overline{\theta^2} \qquad (2)$$

次に糸に沿う方向の力のつり合いをしらべることにより，糸の張力 T は

$$T = ml\dot{\theta}^2 + mg\cos\theta \cong ml\dot{\theta}^2 + mg - \frac{1}{2}mg\theta^2$$

したがって，その時間平均は $\bar{T} = mg + \dfrac{1}{2}\, mg\,\overline{\theta^2}$ で与えられる．糸をゆっくり引上げて，$-\,\delta l$ だけ縮めたとき，外からこの系にされる仕事 $-\,\bar{T}\,\delta l$ はこの系のエネルギーの増高になる．ゆえに

$$\delta E_t = -\,\bar{T}\,\delta l = -\,mg\,\delta l - \frac{1}{2}\,mg\,\overline{\theta^2}\,\delta l$$

すなわち

$$\delta E = \delta(E_t + mgl) = -\,\frac{1}{2}\,mg\,\overline{\theta^2}\,\delta l \tag{3}$$

（2）と（3）から

$$\frac{\delta E}{E} = -\,\frac{1}{2}\,\frac{\delta l}{l} = \frac{\delta \nu}{\nu} \tag{4}$$

（$\because\ \ \nu = \sqrt{g/l}$ ）．これを積分して $E/\nu =$ 一定（断熱不変量）を得る．問題［7］の（1）にあるように $\Gamma_0(E) = E/\nu$ であるから，この結果は断熱定理 (5.36) に一致する．

【11】 dS/dt は x の変化の速さ dx/dt の関数であり，$dx/dt\ = 0$ ならば当然 0 である．これを dx/dt について展開したとすると，そこには dx/dt の 1 次の項（および奇数次の項）は現れないはずである．なぜならば，そのような項があれば，x を逆に変える過程で $dS/dt < 0$ となって，エントロピー増大の原理に反する．したがって，

$$\frac{dS}{dt} = A\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \cdots \qquad (A > 0)$$

という形をもつ．これから $dS/dx = A\,(dx/dt) + \cdots$ となるが，これは dx の変化に際し，$dx/dt \to 0$ とすれば $dS = 0$ であることを示す．

【12】 おもりの鉛直座標を x とすると，その位置エネルギーは wx，またピストンの断面積を A と書けば，箱の体積は $V = xA$ である．考える系の状態密度を $\Omega(E,\,V)$ とすれば，全系のエネルギーが $(E',\,\delta E')$ にあり，おもりの位置が x であるときの全系の微視状態数は

$$\Omega(E' - wx,\, xA)\ \delta E'$$

で与えられる．x の最も確からしい値 x^* は，これを極大ならしめるものであるから，

$$-\,w\,\frac{\partial \log \Omega}{\partial E} + A\,\frac{\partial \log \Omega}{\partial V} = 0$$

(5.18)，(5.22) を用いると，これは $\dfrac{w}{A}\,\dfrac{\partial S(E,\,V)}{\partial E} = \dfrac{\partial S}{\partial V}$．

$w/A = p$ は，まさにピストンにはたらく圧力であるから，

$$p = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_E \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_V = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S$$

理想気体については例題［2］の解の（4）で得られたように S は次の形をもつ：

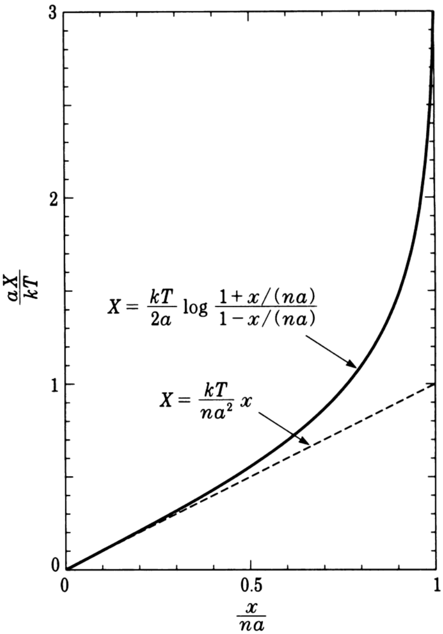
$$S = Nk\left(\log\frac{V}{N} + \frac{3}{2}\log\frac{2E}{3N} + \cdots\right) = Nk\,[\log\,(V\cdot E^{3/2}) + \cdots]$$

$$\therefore\quad \delta S = 0 \ \ \to\ \ \frac{\delta V}{V} + \frac{3}{2}\,\frac{\delta E}{E} = 0\,, \qquad \therefore\quad \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_S = -\,\frac{2}{3}\,\frac{E}{V}$$

したがって

$$p = \frac{2}{3}\frac{E}{V} \tag{1}$$

を得る．ここに $E = \frac{3}{2}NkT$ を入れれば，$p = NkT/V$ が得られる．



【13】 鎖の一つの配列を定めるには，左端から始めて，次々に要素が右向き(＋)であるか左向き(－)であるかを指定すればよい．問題の図の場合には(＋＋－＋＋＋－－－＋＋－＋＋＋)となる．鎖の両端の間隔 x を定めるには右向きおよび左向きの要素の個数 n_+, n_- だけでよい：

$$x = (n_+ - n_-)a, \qquad n = n_+ + n_-;$$

$$\therefore \quad \left.\begin{aligned} n_+ &= \frac{na + x}{2a} \\ n_- &= \frac{na - x}{2a} \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

同一の x，したがって同一の n_+, n_- を与える配列の数は次式で与えられる：

$$W(x) = \frac{n!}{n_+!\,n_-!} \tag{2}$$

エントロピーは (5.18) により，Stirling の公式を使って，

$$\begin{aligned} S(x) &= k \log W(x) \\ &= k\,(n \log n - n_+ \log n_+ - n_- \log n_-) \\ &= nk\left\{\log 2 - \frac{1}{2}\left(1 + \frac{x}{na}\right)\log\left(1 + \frac{x}{na}\right) - \frac{1}{2}\left(1 - \frac{x}{na}\right)\log\left(1 - \frac{x}{na}\right)\right\} \end{aligned} \tag{3}$$

鎖の関節は自由に曲がるとするから，内部エネルギーは x によらない．張力 X は Helmholtz 自由エネルギーから得られるが，これにはエントロピーだけが寄与する：

$$X = \left(\frac{\partial F}{\partial x}\right)_T = -T\left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_T = \frac{kT}{2a}\log\frac{1 + x/(na)}{1 - x/(na)} = \frac{kT}{na^2}x + \cdots \tag{4}$$

最後の辺は $x \ll na$ のときの展開式である．その第 1 項は Hooke の法則に対応する．

(注 1)　この鎖はゴム状弾性の本質を示す最も簡単な模型である．3 次元の例は第 6 章問題［17］を見よ．

(注 2)　X を磁場 H に，x を磁化 M に対応させれば，この問題は例題［10］と同じことになるが，取扱いの方法がちがっている．

【14】　(i)　この系のハミルトニアンは

$$\mathscr{H} = \sum_i \left\{\frac{1}{2}p_i^2 + \frac{1}{2}(2\pi\nu)^2 q_i^2\right\} \tag{1}$$

である．位相積分 $\Omega_0(E)$ はしたがって

$$\Omega_0(E)=\frac{\Gamma_0(E)}{h^N}=\frac{1}{h^N}\int_{\mathscr{H}\leqq E}\prod_i dq_i\ dp_i$$

変数変換：　$p_i/\sqrt{2}\equiv x_i,\ 2\pi\nu q_i/\sqrt{2}\equiv x_{N+i}$ を行うと，（1）は $\mathscr{H}=\sum_{i=1}^{2N}x_i{}^2$ となるから，

$$\Omega_0(E)=\frac{1}{(\pi h\nu)^N}\int_{\Sigma x_i^2<E}\prod_1^{2N}dx_i$$

これは $2N$ 次元における半径 E の球の体積であるが，例題［2］にあげられている結果を用い，

$$\Omega_0(E)=\frac{\pi^N}{(\pi h\nu)^N\Gamma(N+1)}E^N=\frac{1}{N!}\left(\frac{E}{h\nu}\right)^N$$

（ii）　(5.27) により，Stirling の式を使って，

$$S\cong k\log\Omega_0=Nk\log\frac{E}{h\nu}-N\log\frac{N}{e}$$

これから (5.28) の関係を使って，

$$\frac{1}{T}=\frac{\partial S}{\partial E}=\frac{Nk}{E},\qquad \therefore\quad E=NkT$$

【15】（i）　まず古典的分配関数は，ハミルトニアンが $\mathscr{H}=p^2/(2m)+m\omega^2q^2/2$ であるから，

$$Z_\mu=\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\mathscr{H}/(kT)}\frac{dp\ dq}{h}=\frac{1}{h}\int_{-\infty}^{\infty}e^{-p^2/(2mkT)}\,dp\int_{-\infty}^{\infty}e^{-m\omega^2q^2/(2kT)}\,dq$$

$$=\frac{1}{h}\sqrt{2\pi mkT}\sqrt{\frac{2\pi kT}{m\omega^2}}=\frac{2\pi kT}{h\omega}=\frac{kT}{\hbar\omega}\qquad(1)$$

（ii）　量子論的にはエネルギー準位は $\varepsilon_n=\left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$ であるから，分配関数は

$$Z_\mu=\sum_n e^{-\varepsilon_n/(kT)}=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-(n+1/2)\hbar\omega/(kT)}=e^{-\hbar\omega/(2kT)}\sum_{n=0}^{\infty}\{e^{-\hbar\omega/(kT)}\}^n$$

$$=\frac{e^{-\hbar\omega/(2kT)}}{1-e^{-\hbar\omega/(kT)}}=\frac{1}{e^{\hbar\omega/(2kT)}-e^{-\hbar\omega/(2kT)}}=\frac{1}{2\sinh\{\hbar\omega/(2kT)\}}\qquad(2)$$

古典的分配関数（1）は（2）で $\hbar\omega/kT\to0$ とした極限であるから，以下（2）の場合を考える．

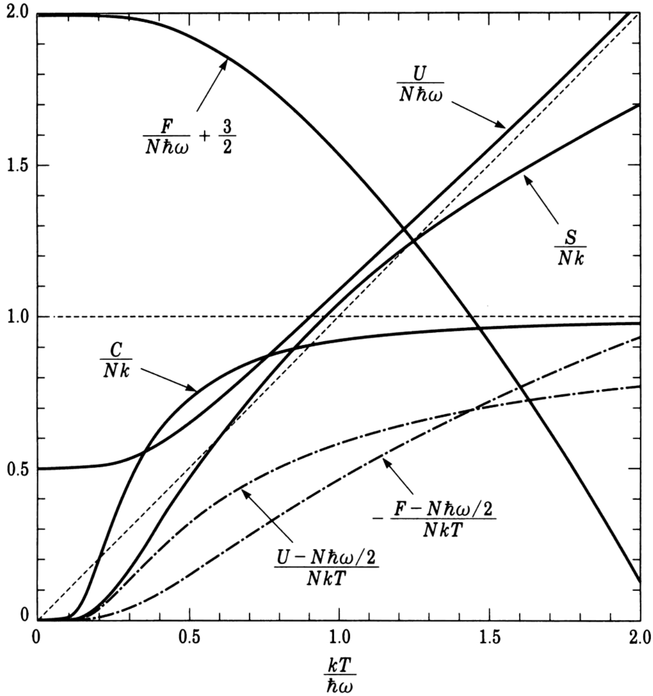
（iii）　独立な N 個の振動子から成る体系の分配関数 Z は，各振動子のものの積であるから（例題［7］），

$$Z=Z_\mu{}^N=\left[2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right]^{-N}\qquad(3)$$

体系の内部エネルギー U は，$\beta=1/kT$ と書くと，

$$U=-\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z=N\frac{\partial}{\partial\beta}\log\sinh\frac{\beta\hbar\omega}{2}=N\frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\hbar\omega}{2kT}=N\left\{\frac{\hbar\omega}{2}+\frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)}-1}\right\}\qquad(4)$$

熱容量 C は上式を温度 T で微分すればよいから，



5 - 14 図

$$C=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{N,\omega}=Nk\frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{\{e^{\hbar\omega/(kT)}-1\}^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \tag{5}$$

エントロピー S を求めるには，Helmholtz 自由エネルギー

$$F=-kT\log Z=NkT\log\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)=N\left[\frac{\hbar\omega}{2}+kT\log\{1-e^{-\hbar\omega/(kT)}\}\right] \tag{6}$$

から $(U-F)/T$ を書き上げればよい．

$$S=Nk\left\{\frac{\hbar\omega}{2kT}\coth\frac{\hbar\omega}{2kT}-\log\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right\} \tag{7}$$

【16】 温度 T 一定であるから気体はカノニカル分布 (5.70 a) にしたがう．ここに

$$\mathscr{H}_N=\sum_{i=1}^{N}\frac{\boldsymbol{p}_i^{\,2}}{2m}+\sum_{i=1}^{N}u(z_i),\qquad u(z)=mgz \tag{1}$$

である．N 個の分子の分布は独立であるから，任意の 1 個が z の高さの体積要素 $\varDelta V$ に見出される確率は $\exp(-mgz/kT)\cdot\varDelta V$ に比例し，したがって z における気体の密度 $n(z)$ は

$$n(z)=n(0)\exp(-mgz/kT) \tag{2}$$

にしたがう．圧力 p は $p(z)=n(z)\,kT$ であるから，$p(z)=p(0)\exp(-mgz/kT)$．

(注) (2)はこの場合には自明であるが，一般的に密度を求めるには，

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N} \delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}) = \lim_{\Delta V \to 0} \frac{1}{\Delta V} \sum_{i=1}^{N} \varphi_{\Delta V}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}) \tag{3}$$

の平均値 $\overline{n(\boldsymbol{r})}$ を計算すればよい．ここに $\delta(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}) = \delta(x_i - x)\ \delta(y_i - y)\ \delta(z_i - z)$, δ は Dirac のデルタ関数，$\varphi_{\Delta V}(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r})$ は $\boldsymbol{r}_i$ が $\boldsymbol{r}$ の付近の体積要素 ΔV の中にあるときに 1，その外では 0 となる関数である．(5.70 a) により，この平均を求めれば

$$\overline{n(\boldsymbol{r})} = N\int e^{-\beta u(\boldsymbol{r}')} \delta(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r})\ d\boldsymbol{r}' \Big/ \int e^{-\beta u(\boldsymbol{r})}\, d\boldsymbol{r} = Ce^{-\beta u(\boldsymbol{r})} = Ce^{-\beta mgz}$$

【17】 例題［7］に示したように，ほとんど独立な物体の集りの分配関数は各物体のものの積となるから，理想気体では各粒子のものの積となるが，粒子の不可弁別性により，これを $N!$ で割らなければならない：(5.71 a).

$$\therefore \quad Z(V, T, N) = \frac{1}{N!}\left\{\frac{V}{h^3}\iiint_{-\infty}^{\infty} e^{-\varepsilon/(kT)}\, dp_x\, dp_y\, dp_z\right\}^N \tag{1}$$

$\varepsilon = cp$ であるから，粒子の運動量 (p_x, p_y, p_z) についての積分は

$$\iiint e^{-\varepsilon/(kT)}\ dp_x\ dp_y\ dp_z = 4\pi\int_0^\infty e^{-cp/(kT)}\, p^2\ dp = 8\pi\left(\frac{kT}{c}\right)^3 \tag{2}$$

となる．Helmholtz 自由エネルギーは，Stirling の公式 $\log N! = N\log(N/e)$ を使って，

$$F(V, T, N) = -kT\log Z = -NkT\log\left(\frac{8\pi ek^3}{h^3c^3}\frac{V}{N}T^3\right) \tag{3}$$

したがって，圧力 p，内部エネルギー U，エンタルピー H は

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N} = NkT\frac{d\log V}{dV} = \frac{NkT}{V}, \qquad \therefore \quad pV = NkT \tag{4}$$

$$U = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_{V,N} = T^2Nk\frac{d\log T^3}{dT} = 3NkT \tag{5}$$

$$H = U + pV = 4NkT \tag{6}$$

で与えられる．エントロピー $S = (U-F)/T$，Gibbs 自由エネルギー $G = F + pV$ も書き上げられる．定積熱容量 C_V，定圧熱容量 C_p は (5)，(6) から計算される：

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = 3Nk, \qquad C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} = 4Nk \tag{7}$$

(注) 自由粒子のエネルギーは相対論的には $\mathscr{H} = c\sqrt{m^2c^2 + p^2}$ であるから（c は光速度），非常に大きなエネルギーをもつ粒子（相対論的極限の粒子）はこの問題のように $\varepsilon = cp$ としてよい．この場合，圧力 $p = n\bar{\varepsilon}/3$，定積熱容量 C_V が非相対論的なエネルギー $\varepsilon = p^2/(2m)$ のときの値 $3Nk/2$ の 2 倍であることに注意されたい．

【18】 理想気体の状態密度は例題［2］の結果により $E^{(3/2)N-1}$ に比例する．したがって，

$$e^{-E/kT}E^{(3/2)N-1} = \max.$$

を与える E^* は $(N \gg 1)$，$-\dfrac{E}{kT} + \dfrac{3}{2}N\log E = \max.$ からただちに $\dfrac{1}{kT} = \dfrac{3}{2}\dfrac{N}{E^*}$，ゆえに $E^* = \dfrac{3}{2}NkT$ となる．これはカノニカル分布による平均値

$$\bar{E} = \int_0^\infty e^{-E/kT} E^{(3/2)N} dE \Big/ \int_0^\infty e^{-E/kT} E^{(3/2)N-1} dE = kT \frac{\Gamma\left(\frac{3}{2}N+1\right)}{\Gamma\left(\frac{3}{2}N\right)} = \frac{3}{2}NkT$$

に等しい．

また振動子系では，$E = \frac{N}{2}h\nu + Mh\nu$ とおくと，カノニカル分布は M について例題［3］の W_M により $e^{-Mh\nu/kT} \cdot W_M$ となるから，その極大を与える M^* は，

$$\frac{h\nu}{kT} = \frac{\partial}{\partial M}\log W_M \qquad (M = M^*)$$

で決まるが，この計算は例題［3］と同じで，その解の（3）の結果が出る．これは問題［15］で得られた（4）と同じ．

【19】 (5.74 a)，(5.74 c) から，

$$\Xi = \sum \lambda^N Z_N \tag{1}$$

$$Z_N = \frac{1}{N!\,h^{3N}}\int e^{-\beta\mathscr{H}_N}\,d\Gamma = \frac{1}{N!}\left[\frac{1}{h^3}\iint e^{-\beta p^2/2m}\,d\boldsymbol{x}\;d\boldsymbol{p}\right]^N = \frac{1}{N!}f^N \tag{2}$$

ここに

$$f = \frac{1}{h^3}\iint e^{-\beta p^2/2m}\,d\boldsymbol{x}\;d\boldsymbol{p} = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{3}$$

は体積 V の中にある 1 個の粒子に関する分配関数である（この計算は例題［8］参照）．
（2）を（1）に入れて，

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty}\frac{\lambda^N}{N!}f^N = e^{\lambda f} \tag{4}$$

が得られる．Ξ の定義から λ は絶対活動度であるが，実際

$$\bar{N} = \frac{\sum N\lambda^N Z_N}{\sum \lambda^N Z_N} = \lambda\frac{\partial}{\partial\lambda}\log\Xi = \lambda f \tag{5}$$

$$\therefore\quad \lambda = \frac{\bar{N}}{f} = \frac{\bar{N}}{V}\Big/\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \tag{6}$$

$$\therefore\quad kT\log\lambda = kT\log\frac{\bar{N}}{V} - \frac{3}{2}kT\log\frac{2\pi mkT}{h^2} \tag{7}$$

（7）は $kT\log\lambda = \mu =$ 化学ポテンシャル を与える．この式は例題［8］の（6）に一致する．

（注）$h/\sqrt{mkT}$ は $p^2/2m = kT/2$ のエネルギーをもつ粒子の de Broglie 波長 λ_B．λ は $\lambda_B{}^3/(2\pi)^{3/2}$ の体積中の平均粒子数を表す．

【20】 v の部分に注目すれば，残り $V - v$ はこれに対する粒子源（同時に熱源）である．したがって，v の部分は T - μ 分布にしたがう系として取り扱われる．特にその中の粒子数 n の分布は (5.75) により，

$$P_n = \lambda^n Z_n/\Xi \tag{1}$$

で与えられる．前問の結果により，$Z_n = f^n/n!, \Xi = e^{\lambda f}$，したがって，

$$P_n = \lambda^n f^n e^{-\lambda f}/n! \tag{2}$$

また前問の解の（5）により $\bar{n} = \lambda f$ であるから，（2）は $P_n = e^{-\bar{n}}(\bar{n})^n/n!$ となる．

(注) この結果は問題［9］の(iv)に一致する．

【21】 例題［11］にならって $\log Y(T,p,N) \propto N$ を証明し，$-kT\,\partial \log Y/\partial N = \mu(T,N/V)$ の平均 ($p=$ 一定) $\equiv \mu(T,p)$ から導いてもよいが，次の別証を述べる．

定義 (5.77 c) により

$$Y = \int_0^\infty Z_N(V)\, e^{-\beta pV}\, dV \qquad (\beta = 1/kT)$$

被積分関数の最大項をとる近似では

$$Y = \int_0^\infty e^{-\beta pV^*} Z_N(V^*) \exp\left[-\frac{1}{2}\frac{\partial^2 \log Z_N(V^*)}{\partial V^{*2}}(V - V^*)^2 + \cdots\right] dV$$

［ ］の中の高次の項は無視できる．さらに V の積分は V^* の近くだけがきく．しかし結局積分したものも $\log Y$ に対しては $\log N$ の程度で N に対して省略されるから，

$$-kT\log Y(T,p,N) = -kT\log Z_N(T,V^*) + pV^* = F_N(T,V^*) + pV^* \qquad (1)$$

としてよい．ここに V^* は最大項の条件

$$\frac{\partial \log Z_N(V^*)}{\partial V^*} = -\frac{p}{kT}, \qquad \therefore \quad \frac{\partial F_N(T,V^*)}{\partial V^*} = -p \qquad (2)$$

で決まる．(1)，(2) は F から Legendre 変換で Gibbs 自由エネルギー G を作る手続きにほかならない．したがって $G(T,p,N) = -kT\log Y(T,p,N)$．

【22】 陽子 = P，中性子 = N，電子 = e^-，陽電子 = e^+ はそれぞれ Fermi 統計にしたがう．与えられた粒子が何個の Fermi 粒子から成っているかを見て，次のように答えられる：

α 粒子 = 2P + 2N (Bose 粒子)，　^{3}He = 2P + N + 2e^- (Fermi 粒子)，
H_2 分子 = 2(P + e^-) (Bose 粒子)，　陽電子 = e^+ (Fermi 粒子)，
^{6}Li$^+$ イオン = 3P + 3N + 2e^- (Bose 粒子)，　^{7}Li$^+$ イオン = 3P + 4N + 2e^- (Fermi 粒子)

【23】 (5.90) および (5.91) において，もし

$$e^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} \gg 1 \qquad (1)$$

ならば，F.D. も B.E. もともに $\bar{n}_\tau = e^{-(\varepsilon_\tau - \mu)/kT}$ で近似できる．すなわち Boltzmann 統計としてよい．(1) の条件はしたがって $\bar{n}_\tau \ll 1$ とも表現できる．

さて，この近似を (5.93) に入れると $N = e^{\mu/kT}\sum_\tau e^{-\varepsilon_\tau/kT}$．

この和を古典的に扱えば，

$$N = e^{\mu/kT}\frac{V}{h^3}\int e^{-p^2/(2mkT)}\, d\boldsymbol{p} = e^{\mu/kT}\frac{V(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

$$\therefore \quad e^{\mu/kT} = \frac{N}{V}\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}$$

したがって，(1) がすべての $\varepsilon_\tau \geqq 0$ に対して成り立つためには，

$$\left(\frac{V}{N}\right)^{1/3} \gg \frac{h}{\sqrt{2\pi mkT}} = \frac{\lambda_B}{\sqrt{2\pi}} \qquad (2)$$

平均の de Broglie 波長が粒子間の平均距離に比べて極めて小さいことが必要である．

ここに λ_B は問題［19］解の注にあるように平均のエネルギーをもつ粒子の de Broglie 波長

で，（2）は（$\lambda_B{}^3$ の中にある粒子数が1よりもはるかに小さいこと，あるいは）λ_B が粒子間の平均距離よりもはるかに小さいことを表す．

【24】

$$\sum_s p_s = 1 \qquad (1)$$

$$\sum_s E_s p_s = E = \text{一定} \qquad (2)$$

という条件のもとで S を極大にする問題である．Lagrange の未定乗数法を用いる．すなわち定数 λ, κ を（1），（2）に掛けて S に加えた $S + \kappa E + \lambda$ を，すべての p_s が独立であると考えて極大にする．まず

$$\delta(S + \kappa E + \lambda) = \delta \sum_s \{-kp_s \log p_s + \kappa E_s p_s + \lambda p_s\}$$

$$= \sum_s (-k \log p_s - k + \kappa E_s + \lambda)\,\delta p_s + \frac{1}{2}\sum_s \left(-\frac{k}{p_s}\right)(\delta p_s)^2 + \cdots$$

δp_s の係数を0に等しくおくと，

$$p_s = \exp\left\{\frac{\kappa}{k}E_s + \frac{\lambda}{k} - 1\right\}$$

これは正であるから，$(\delta p_s)^2$ の係数は負となり，常に極大になる．λ, κ はこれが（1），（2）を満足するように決める．一般に E_s は上限をもたないから，$\sum p_s$ 等が収束するためには $\kappa < 0$ でなければならない．そこで $\kappa/k \equiv -\beta$ $(\beta > 0)$ とおく．（1）から

余談

統計力学の基礎

精密科学を誇る物理学のなかで，しかもその重要な基礎の一つである統計力学が，それ自身どんな基礎に立っているのかよくわからない，といったら少々あきれた話だといわれそうである．その道を研究する一人として少々恥かしい気もするのであるが，まあしかたがない．しかし，そういっても統計力学そのものの正しさは疑いのないところだから，使うだけの立場ではあまり気にしないで大いに使っていただきたい．

問題は等重率の原理をどうして根拠づけるか，ということであるが，§5.3にふれたエルゴード定理では満足しない物理学者がかなり多いのである．この定理の数学的な証明はあまりに一般すぎて，統計力学の相手にする物理的力学系の特長を使っていない．したがって，この理論では統計力学を成り立たせる物理的な事情が本当につかまれていないのではないか，と感じる．実際の体系が多数の粒子から成っているのだ，という事実が，実際の観測量を確率的なものに関係させる根拠だ，という直観はおそらく正しい．しかし，これはまだ数学的に明らかにはされていない．

こういう原理的な問題は，何も哲学的な興味ではなく，不可逆過程の問題などまだ十分には開拓されていない方面に統計力学の研究を進めようとすると，いやでも考究の必要に迫られるものである．要領のよい解説としては，ter Haar の教科書* の付録をすすめる．

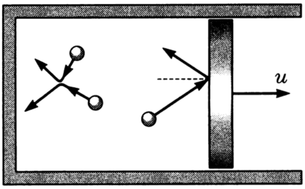
---

* D. ter Haar : Elements of Statistical Mechanics, Rinehart & Co. (1956).
　邦訳：田中，池田：熱統計学（みすず書房）.

$$1 = \sum_s p_s = e^{\lambda/k-1} \sum_s e^{-\beta E_s} \equiv e^{\lambda/k-1} Z(\beta)$$

$$\therefore \quad p_s = \frac{e^{-\beta E_s}}{Z(\beta)}$$

β は（2）によって E の関数になる．



【25】 問題［5］の（iii）と同じように，ピストンをある速さ u でゆっくり動かすとする．これに衝突する分子のピストンの壁に垂直な運動量成分 p_x は $p_x' = p_x - 2mu$ に変化する．したがって，エネルギーは

$$\delta\varepsilon(p_x) = \frac{1}{2m}(p_x - 2mu)^2 - \frac{1}{2m} p_x^2$$
$$\cong -2up_x$$

（u^2 の項省略）だけ変化する．δt の時間に壁に衝突する分子についてこの変化を加え合わせ，気体全体の運動エネルギー E_{kin} の変化を求めれば（ピストンの面積を A として），

$$\begin{aligned}\delta E &= A\int_0^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z \; n f(\boldsymbol{p}) \cdot \frac{p_x}{m} \delta\varepsilon(p_x) \; \delta t \\ &= -A\int_0^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z \; n f(\boldsymbol{p}) \cdot \frac{p_x^2}{m} \cdot 2u \; \delta t \\ &= -(Au\,\delta t) \cdot \int_{-\infty}^\infty dp_x \int_{-\infty}^\infty dp_y \int_{-\infty}^\infty dp_z \; n f(\boldsymbol{p}) \frac{p_x^2}{m} \\ &= -\delta V \cdot n \frac{2}{3} \bar{\varepsilon} = -\frac{2}{3} \frac{\delta V}{V} E_{\mathrm{kin}} \end{aligned} \qquad (1)$$

となる．一方，例題［1］でもやったように，

$$p = \frac{2}{3} n\bar{\varepsilon}, \qquad \therefore \quad pV = \frac{2}{3} E_{\mathrm{kin}} \qquad (2)$$

であるから，

$$\frac{\delta p}{p} + \frac{\delta V}{V} = \frac{\delta E_{\mathrm{kin}}}{E_{\mathrm{kin}}} \qquad (3)$$

（i） まず簡単に単原子分子気体として，$E = E_{\mathrm{kin}}$ とし，（1）を（3）に入れると，

$$\frac{\delta p}{p} + \frac{5}{3} \frac{\delta V}{V} = 0, \qquad \therefore \quad pV^{5/3} = \mathrm{const.} \qquad (4)$$

（ii） 内部自由度によるエネルギーを考慮し，$E = aE_{\mathrm{kin}}$（$a > 1$ の定数とする）とおくと，（1）は $a\,\delta E_{\mathrm{kin}}/E_{\mathrm{kin}} = -\frac{2}{3}\delta V/V$．これを（3）に入れると，

$$\frac{\delta p}{p} + \gamma \frac{\delta V}{V} = 0, \qquad \therefore \quad pV^{\gamma} = \mathrm{const.} \qquad (5)$$

となる．ただし，

$$\gamma = \left(\frac{3}{2} a + 1\right) \Big/ \frac{3}{2} a = \left(\frac{3}{2} aR + R\right) \Big/ \frac{3}{2} aR \qquad (6)$$

であるが，1 mol 当り $E_{\mathrm{kin}} = \frac{3}{2} RT$，したがって内部自由度を入れて，$C_V = \frac{3}{2} aR$, $C_p = C_V + R = \frac{3}{2} aR + R$ であるから，（6）は $\gamma = C_p/C_V$ と書かれる．これは熱力学で得ら

れる結果に等しい.

(注)　動く壁から受けるエネルギーの増加は直接には壁に垂直な方向の運動のエネルギーであるが，分子間の衝突によって，その増加はあらゆる自由度に均等に分配されると考えた.

【26】　零点振動のエネルギー $\frac{1}{2}h\nu N$ をとり去って，E をはかろう．例題［3］により

$$\Omega_0(E) = \sum_{M=0}^{E/h\nu} W_M = \sum_{M=0}^{E/h\nu} \frac{(M+N-1)!}{M!\,(N-1)!} = \frac{(E/h\nu+N)!}{(E/h\nu)!\,N!}$$

この結果は $\Omega_0(E)$ が，$(N+1)$ 個の振動子から成る系に E のエネルギーを分配する仕方の数に等しいことに着目すれば，ただちに書き下せる．N が大きいときの漸近的な性質は，Stirling の公式を用いて，

$$\log \Omega_0(E) \cong \left(\frac{E}{h\nu}+N\right)\log\left(\frac{E}{h\nu}+N\right) - \frac{E}{h\nu}\log\frac{E}{h\nu} - N\log N$$
$$= N\left\{\left(1+\frac{E}{h\nu N}\right)\log\left(1+\frac{E}{h\nu N}\right) - \frac{E}{h\nu N}\log\frac{E}{h\nu N}\right\}$$

を調べればよい．(5.24) の $\phi(x)$ は，したがって

$$\phi(x) = (1+x)\log(1+x) - x\log x$$

という関数である.

$x > 0$ では

$$\phi'(x) = \log\frac{1+x}{x} > 0$$

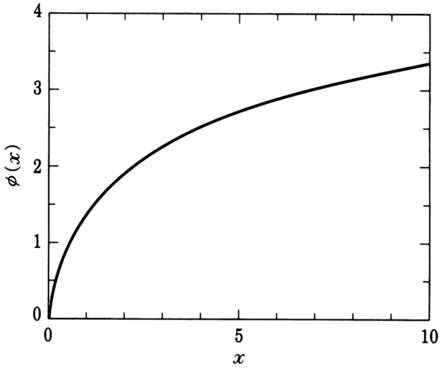
$$\lim_{x\to 0+}\phi'(x) = +\infty$$

$$\phi''(x) = \frac{1}{1+x} - \frac{1}{x} < 0$$

さらに，

$$\lim_{x\to 0+}\phi(x) = 0$$

$$\lim_{x\to+\infty}\phi(x) = \lim_{x\to+\infty}\left\{\log\left(1+\frac{1}{x}\right)^x + \log(1+x)\right\}$$
$$= +\infty$$



であるから，$\phi(x) > 0$ となる．したがって (5.25) の条件が満たされている.

【27】　$n \ll N,\, n \ll N'$ のため n 個の間隙原子および空格子点は互いに十分離れていると考えてよいから，このときの不完全結晶の状態は完全結晶のときよりもエネルギーが

$$E(n) = nw \tag{1}$$

だけ高いとしてよい．また N 個の格子点から n 個の原子を取り除いて，N' 個の間隙に配列する方法の数は，すべての原子，格子間隙がそれぞれ同等であるとみて，

$$W(n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}\frac{N'!}{n!(N'-n)!} \tag{2}$$

で与えられる．したがって分配関数の Frenkel 欠陥による部分は次式で与えられる：

$$Z = \sum W(n)\, e^{-E(n)/(kT)} \tag{3}$$

$w \gg kT$ では n が増すと，$E(n)$ は増し，$\exp\{-E(n)/(kT)\}$ は急激に減小するが，$W(n)$ は急激に増大するから，（3）の $W(n)\exp\{-E(n)/(kT)\}$ は鋭いピークをもつ．このピークを与える n の値（最も確からしい値）が熱平衡値を与える．Stirling の公式を使うと，

$$\log\{W(n)e^{-E(n)/(kT)}\}$$
$$= N\log N + N'\log N' - 2n\log n - (N-n)\log(N-n) - (N'-n)\log(N'-n) - \frac{w}{kT}n \tag{4}$$

求める n の値は上式を極大にするものであるから，

$$0 = \frac{\partial}{\partial n}\log\{W(n)e^{-E(n)/(kT)}\} = -2\log n + \log(N-n) + \log(N'-n) - \frac{w}{kT}$$

$$\therefore \quad \frac{n^2}{(N-n)(N'-n)} = e^{-w/(kT)} \tag{5}$$

$n \ll N, n \ll N'$ であるから，上式の分母は NN' で近似してよい．

（注1） n が N, N' と同程度の大きさになると（1），（2）の近似は悪いが，$w \gg kT$ では，得られた結果の（5）から $n \ll N, N'$ であるから，（1），（2）を使ったことと矛盾はない．

（注2） (5.18) によれば $S(n) = k\log W(n)$ は n で指定される不完全結晶状態のエントロピーであるから，$F(n) = E(n) - TS(n) = -kT\log[W(n)\exp\{-E(n)/(kT)\}]$ は対応する Helmholtz 自由エネルギーである．（3）の和の最大項はこの自由エネルギーを極小にする n に対応する項である．そのときの $F(n)$ の値によって，$F = -kT\log Z$ を近似してよい．

【28】 前問と同様に考えればよい．n 個を表面に移しているときは，総数 $N+n$ 個の格子点のうち孔が n 個，原子が N 個あることになるから，エントロピー $S(n)$ は

$$S(n) = k\log\frac{(N+n)!}{n!N!} = k[(N+n)\log(N+n) - n\log n - N\log N] \tag{1}$$

($(N+n)!/(n!N!)$ は孔と原子を配置する方法の数)．エネルギーは前問と同様 $E(n) = nw$ となるから，自由エネルギーは

$$F(n) = E(n) - TS(n)$$
$$= nw - kT\{(N+n)\log(N+n) - n\log n - N\log N\} \tag{2}$$

これを最小にする n が最も確からしい n の値で，平衡値と考えてよい：

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n}\right)_{T,N} = w - kT\log\frac{N+n}{n} = 0$$

$$\therefore \quad \frac{n}{N+n} = e^{-w/kT} \qquad \text{あるいは} \qquad \frac{n}{N} = e^{-w/kT} \qquad (n \ll N)$$

【29】 N_1 個の分子が吸着されているとき，エネルギーは $-N_1\varepsilon_0$．状態の数は，N 個の吸着点に N_1 個の同等な分子を1個ずつ配置する仕方の数であるから，$N!/\{N_1!(N-N_1)!\}$．ゆえに

$$Z_{N_1}=\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}e^{+\beta N_1\varepsilon_0}$$

したがって T - μ 分布の分配関数は，(5.74 c) により，

$$\Xi=\sum_{N_1=0}^{N}Z_{N_1}e^{\beta N_1\mu}=\sum\frac{N!}{N_1!(N-N_1)!}[e^{\beta(\varepsilon_0+\mu)}]^{N_1}=[1+e^{\beta(\varepsilon_0+\mu)}]^N \qquad (1)$$

N_1 個吸着されていることの確率 $P_r(N_1)$ は $e^{\beta N_1\mu}Z_{N_1}/\Xi$ で与えられる．したがって吸着されている分子数の平均は

$$\overline{N_1}=\sum_{N_1=0}^{N}N_1\,P_r(N_1)=\frac{1}{\Xi}\sum_{N_1=0}^{N}N_1e^{\beta N_1\mu}Z_{N_1}=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi$$

これに (1) を代入すると，

$$\overline{N_1}=\frac{N}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log[1+e^{\beta(\varepsilon_0+\mu)}] \qquad (2)$$

したがって，被覆比 θ として

$$\theta=\frac{\overline{N_1}}{N}=\frac{1}{e^{-\beta(\varepsilon_0+\mu)}+1} \qquad (3)$$

を得る．

次に μ は粒子源，すなわち接触している理想気体 (p, T) のそれであるから，Boltzmann 統計としてよい場合には，例題 [8] の解の (6) 式から

$$e^{\mu/kT}=\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2} \qquad (4)$$

これを (3) に代入して，

$$\theta=\frac{p}{p+p_0(T)},\qquad ただし\qquad p_0(T)=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}e^{-\varepsilon_0/(kT)}kT \qquad (5)$$

(注)　この θ の式を **Langmuir の等温吸着式**という．$p_0(T)$ はもう少し一般に，分子 1 個当りの気体の分配関数（単位体積について）を $z_g(T)$，吸着点にあるときのものを $z_{ad}(T)$ とすると次式で与えられる：

$$p_0(T)=\frac{z_g(T)}{z_{ad}(T)}kT$$

【30】　おのおののモーメントは + 向き（磁場に平行）か − 向き（反平行）である．その確率は

$$p_+=e^{\beta\mu H}/Z_1,\qquad p_-=e^{-\beta\mu H}/Z_1\qquad (Z_1=2\cosh(\beta\mu H)) \qquad (1)$$

である．それぞれのスピンに 1 から N までの番号を付け，モーメントを $\mu_1,\cdots,\mu_N$ と記せば，μ_i は (1) の確率をもって独立に $+\mu$ または $-\mu$ の値をとる．したがって

$$\overline{M}=\overline{\sum_{i=1}^{N}\mu_i}=\sum\overline{\mu_i}=N\mu(p_+-p_-)=N\mu\tanh(\beta\mu H)$$

$$\overline{(M-\overline{M})^2}=\overline{\left(\sum_{i=1}^{N}(\mu_i-\overline{\mu_i})\right)^2}=\sum_{i=1}^{N}\overline{(\mu_i-\overline{\mu_i})^2}$$

$$=\sum_{i=1}^{N}N(\overline{\mu_i^2}-\overline{\mu_i}^2)=N\mu^2\{1-\tanh^2(\beta\mu H)\}=N\mu^2/\cosh^2(\beta\mu H)$$

となる．この計算で μ_i の分布が独立であること，したがって $\overline{(\mu_i-\overline{\mu_i})(\mu_j-\overline{\mu_j})}=\overline{(\mu_i-\overline{\mu_i})}\cdot\overline{(\mu_j-\overline{\mu_j})}=0$ $(i\neq j)$ であることを用いた．

[別解]　+ 向きのスピンの数を N_+，− 向きのスピンの数を N_- とすれば，エネルギーは

$E = -(N_+ - N_-)\mu H$，したがってカノニカル分布として，(N_+, N_-) が実現される確率は

$$\frac{N!}{N_+!N_-!} e^{(N_+-N_-)\mu H/kT} \Big/ Z_N = \frac{N!}{N_+!N_-!} p_+^{N_+} p_-^{N_-}$$

$$= \frac{N!}{N_+!(N-N_+)!} p_+^{N_+}(1-p_+)^{N-N_+}$$

で与えられる．これは問題［9］で取り扱った2項分布で，その解の（4），（6）により

$$\overline{N}_+ = Np_+, \qquad \overline{(N_+ - \overline{N}_+)^2} = Np_+(1-p_+) = Np_+p_-$$

である．$M = (N_+ - N_-)\mu$ を入れれば，$\overline{M} = N\mu(p_+ - p_-)$，また

$$\overline{M^2} = \mu^2\overline{(N_+ - N_-)^2} = \mu^2\overline{(2N_+ - N)^2} = \mu^2[\overline{4N_+^2} - 4N\overline{N}_+ + N^2]$$

$$= \mu^2[4\overline{(N_+ - \overline{N}_+)^2} + 4\overline{N}_+^2 - 4N\overline{N}_+ + N^2]$$

$$= \mu^2[4Np_+p_- + N^2(p_+ - p_-)^2] = 4N\mu^2 p_+ p_- + \overline{M}^2$$

$$\therefore \quad \overline{(M - \overline{M})^2} = N\mu^2/\cosh^2(\beta\mu H)$$

【31】（i）（**a**）B.E. 統計．グループ j の中の C_j 個の量子状態のそれぞれに重複を許して N_j 個の粒子を入れる方法の数は例題［3］でやったのと同じで，N_j 個の球を C_j 個の箱に分配する方法の数である．したがって，例題［3］の解の（1）に相当して，$(N_j + C_j - 1)!/[N_j!(C_j - 1)!]$ がこの数である．これを j について掛け合わせて与えられた答を得る．

（**b**）F.D. 統計では一つの量子状態に粒子は1個しか入らないから，C_j 個のものの中から N_j 個を選ぶ方法は $C_j!/[N_j!(C_j - N_j)!]$ 通りある．これを j について掛け合わせて答を得る．

（**ii**）カノニカル分布では，$\{N_j\}$ の実現確率は

$$W\{N_j\} \exp\Big(-\sum_j \beta\varepsilon_j N_j\Big) \qquad (\beta = 1/kT) \tag{1}$$

に比例する．これを最大ならしめる $\{N_j^*\}$ を求めるために，この対数をとり，その $\{N_j\}$ についての変分を0とおく．これは $N_i, C_j, C_j \pm N_j$ をすべて大きいとし，Stirling の公式を用い，

$$F\{N_j\}/kT = +\beta\sum \varepsilon_j N_j - \log W\{N_j\}$$

$$\begin{cases} = +\beta\sum_j \varepsilon_j N_j - \sum_j \{(C_j + N_j)\log(C_j + N_j) - N_j\log N_j - C_j\log C_j\} & \text{(B.E.)} \\ = +\beta\sum_j \varepsilon_j N_j - \sum_j \{-(C_j - N_j)\log(C_j - N_j) - N_j\log N_j + C_j\log C_j\} & \text{(F.D.)} \end{cases}$$

として得られる自由エネルギー F を最小にすることである．変分を作れば，

$$\frac{\delta F}{kT} = \sum\Big[\beta\varepsilon_j + \log\frac{N_j}{C_j \pm N_j}\Big]\delta N_j \qquad \text{（複号は B.E., F.D. の順）} \tag{2}$$

を得る．$\sum N_j = N$ は与えられているから，

$$\delta N = \sum \delta N_j = 0 \tag{3}$$

したがって，Lagrange の未定係数法を用いるが，（3）に対するそれを $-\mu/kT$ として，

$$\frac{\delta(F - \mu N)}{kT} = \sum_j\Big[\beta(\varepsilon_j - \mu) + \log\frac{N_j}{C_j \pm N_j}\Big] = 0 \tag{4}$$

から最も確からしい分配

$$\frac{N_j^*}{C_j \pm N_j^*} = e^{-\beta(\varepsilon_j - \mu)}, \qquad \therefore \quad \frac{N_j^*}{C_j} = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} \mp 1} \tag{5}$$

が得られる．未定係数 μ は

$$N = \sum_j N_j = \sum C_j/\{e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} \mp 1\} \tag{6}$$

によって定まる．

(iii)　ミクロカノニカル分布として考えれば，$E = \sum \varepsilon_j N_j$, $N = \sum N_j$ を条件として $W\{N_j\}$ を最大とする分配がもっとも確からしい．したがって，（ii）の場合と同様にして，

$$\delta \log W = \sum_j \delta N_j \log[(C_j \pm N_j)/N_j] = 0\,, \qquad \delta E = \sum \delta N_j\, \varepsilon_j = 0\,, \qquad \delta N = \sum \delta N_j = 0$$

からこれを定める．Lagrange の未定係数として第 2 式に $-\beta(=-1/kT)$，第 3 式に $\beta\mu$ を掛けて加え合わせれば，変分式として（4）が再び得られる．この場合には未定係数としての β および μ は，（6）のほかに

$$E = \sum N_j\varepsilon_j = \sum C_j\varepsilon_j/(e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)} \mp 1) \tag{7}$$

を要求して定まることになる．

【32】　(5.94 c) により

$$pV = \pm \frac{1}{\beta} \sum_\tau \log\{1 \pm e^{-\beta(\varepsilon_\tau-\mu)}\}$$

1 粒子に対する状態密度を $\Omega(\varepsilon) = \Omega_0'(\varepsilon)$ とすれば，これは積分の形で

$$pV = \pm \frac{1}{\beta} \int_0^\infty \log\{1 \pm \varepsilon^{\beta(\mu-\varepsilon)}\}\, \Omega(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

と書ける．部分積分を行うと

$$pV = \pm \frac{1}{\beta} [\log\{1 \pm e^{\beta(\mu-\varepsilon)}\}\, \Omega_0(\varepsilon)]_0^\infty + \int_0^\infty \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \Omega_0(\varepsilon)\; d\varepsilon \tag{1}$$

となる．$\Omega_0(\varepsilon)$ が ε の大きいところで ε のべきで大きくなれば，第 1 項で上限をとったものは消える．また下限も $\Omega_0(0) = 0$ であるため消えて，第 2 項の積分だけが残る．

さて具体的に，エネルギーが $p^2/(2m)$ の形をもつときは，問題［6］により $\Omega_0(\varepsilon) \propto \varepsilon^{3/2}$ である．ゆえに

$$\varepsilon \frac{d\Omega_0}{d\varepsilon} = \frac{3}{2} \Omega_0 \tag{2}$$

これを（1）に代入すると，

$$pV = \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \frac{d\Omega_0}{d\varepsilon}\; d\varepsilon = \frac{2}{3} \int_0^\infty \frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} \pm 1} \Omega(\varepsilon)\; d\varepsilon = \frac{2}{3} E_{\rm kin}$$

［別解］　$p = T(\partial S/\partial V)_E = (\partial S/\partial V)_E/(\partial S/\partial E)_V = -(\partial E/\partial V)_S$ であるから（(5.40)，また問題［12］を見よ），エントロピーを一定に保って V を変えたときのエネルギー変化を知れば p が求まる．さて問題［6］の解の（2）に見るように，量子数 (n_1, n_2, n_3) を一定にすれば，粒子の運動エネルギー ε は，すべて箱の辺の長さ l の 2 乗に逆比例する．すなわち $\varepsilon \propto V^{-(2/3)}$．すべての粒子について量子数 (n_1, n_2, n_3) を変えず，箱の大きさだけを変えるならばエントロピーは当然変らないから，$S =$ 一定 の条件で

$$\frac{\delta E_{\rm kin}}{E_{\rm kin}} = -\frac{2}{3} \frac{\delta V}{V}$$

したがって，

$$\left(\frac{\partial E_{\rm kin}}{\partial V}\right)_s = -\frac{2}{3}\frac{E_{\rm kin}}{V}, \qquad \therefore \quad p = \frac{2}{3}\frac{E_{\rm kin}}{V}$$

【33】 （i） (5.75) により

$$\overline{N} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} N\, e^{\beta\mu N}\, Z_N}{\Xi}, \qquad \Xi = \sum e^{\beta\mu N}\, Z_N$$

ゆえに

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\overline{N} = \beta\frac{\sum N^2\, e^{\beta\mu N}\, Z_N}{\Xi} - \beta\frac{(\sum N\, e^{\beta\mu N}\, Z_N)^2}{\Xi^2}$$
$$= \beta(\overline{N^2} - \overline{N}^2) = \beta\overline{(N-\overline{N})^2}$$

（ii） 古典統計では (5.99) により

$$\overline{N} = e^{\beta\mu} f$$

$$\therefore \quad \frac{\partial}{\partial\mu}\overline{N} = \beta\, e^{\beta\mu} f = \beta\overline{N}$$

したがって，（i）の結果から　$\overline{(N-\overline{N})^2} = \overline{N}$.

（iii） 量子統計の場合には，例題［12］の解の（7）式により

$$P_\tau(n_\tau) = e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau} \Big/ \sum e^{\beta(\mu-\varepsilon_\sigma)n_\sigma}$$

したがって，いま $\xi_\tau \equiv \sum_{n_\tau} e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}$ と書くことにすれば，（i）の場合と全く同様に

$$\overline{n_\tau} = \frac{\sum n_\tau\, e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}}{\xi_\tau}, \qquad \overline{n_\tau{}^2} = \frac{\sum n_\tau{}^2\, e^{\beta(\mu-\varepsilon_\tau)n_\tau}}{\xi_\tau}$$

の間に関係

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\overline{n_\tau} = \beta\overline{(n_\tau - \overline{n_\tau})^2}$$

が成立する．(5.90)，(5.91) を用いると，

$$\frac{\partial}{\partial\mu}\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)} \mp 1} = \beta\frac{e^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)}}{(e^{\beta(\varepsilon_\tau-\mu)} \mp 1)^2} = \beta\,\overline{n_\tau}\,(1 \pm \overline{n_\tau})$$

ゆえに問題の関係を得る．

【34】 パラメータ x が $x+dx$ に変るとき，$\Omega_0(E,x)$ の変化

$$d\Omega_0 = \Omega_0(E+dE, x+dx) - \Omega_0(E,x) = \left(\frac{\partial\Omega_0}{\partial E}\right)_x dE + \left(\frac{\partial\Omega_0}{dx}\right)_E dx \qquad (1)$$

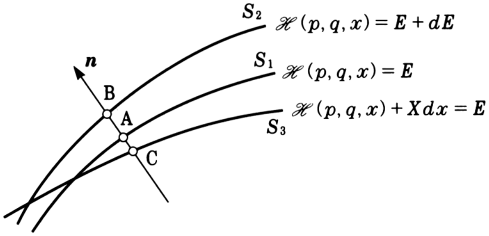
の第1項は，エネルギーがこの過程で変化するため，$\mathscr{H}(x)=E$ の表面が $\mathscr{H}(x)=E+dE$ に移ったための Ω_0 の変化，第2項はパラメータ x の変化で $\mathscr{H}(x)=E$ の表面が $\mathscr{H}(x+dx)=E$ に移るための変化である．x は時刻0から τ までの間に一様な速さで dx だけ変るとすれば，この過程でのエネルギー E の変化は

$$dE = \int_0^\tau \frac{d\mathscr{H}}{dt}dt = \int_0^\tau\left[\left\{\frac{\partial\mathscr{H}}{\partial p}\dot{p} + \frac{\partial\mathscr{H}}{\partial q}\dot{q}\right\} + \frac{\partial\mathscr{H}}{\partial x}\dot{x}\right]dt = \int_0^\tau \frac{\partial\mathscr{H}}{\partial x}\dot{x}\,dt$$
$$= \dot{x}\int_0^\tau X\,dt = \langle X\rangle_{\text{時間平均}}\cdot dx \qquad (2)$$

となる（第2の積分の｛　｝の中は運動方程式 (5.1) によってゼロ）．ここに仮定を用い，

$$dE = \langle X\rangle_{\text{時間平均}}\,dx = \langle X\rangle_{\text{位相平均}}\,dx = dx\int_{\mathscr{H}=E}\frac{X(p,q,x)}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|}d\sigma \Big/ \int_{\mathscr{H}=E}\frac{d\sigma}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|}$$
$$(3)$$

を得る．いま，表面 S_1：$\mathscr{H}(p,q,x)=E$ の一点Aに立てた法線を $\boldsymbol{n}$ とし，表面 S_2：$\mathscr{H}(p,q,x)=E+dE$ がこれを切る点をB，表面 S_3：$\mathscr{H}(p,q,x+dx)\equiv\mathscr{H}(p,q,x)+X\,dx=E$ がこれを切る点をCとすると，



$$\overrightarrow{\mathrm{AB}}\ \mathrm{grad}\,\mathscr{H}=dE$$
$$\overrightarrow{\mathrm{AC}}\ \mathrm{grad}\,\mathscr{H}=-X\,dx$$

であるから，S_1, S_2 に狭まれる体積 $(\partial\Omega_0/\partial E)\,dE$，$S_1, S_3$ に狭まれる体積 $(\partial\Omega_0/\partial x)\,dx$ は，それぞれ

$$\frac{\partial\Omega_0}{\partial E}dE=dE\int_{\mathscr{H}=E}\frac{d\sigma}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|},\qquad \frac{\partial\Omega_0}{\partial x}dx=-dx\int_{\mathscr{H}=E}\frac{X\,d\sigma}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|}\tag{4}$$

となる．(4)を(1)に入れれば

$$d\Omega_0=dE\int_{\mathscr{H}=E}\frac{d\sigma}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|}-dx\int_{\mathscr{H}=E}\frac{X\,d\sigma}{|\mathrm{grad}\,\mathscr{H}|}$$

となるが，これは dE が (3) に等しいからちょうどゼロになる．

【35】　$\pm\varepsilon_0$ の状態にある粒子の数をそれぞれ N_+, N_- とすれば $(N_++N_-=N)$，

$$E=(N_+-N_-)\varepsilon_0,\qquad S=k\log\Omega=\log(N!/[N_+!\,N_-!])$$

である（例題［4］参照）．Stirling の公式を用い，S を書き直すと，

$$S(E)=Nk\left[\log 2-\frac{1}{2}\left\{\left(1-\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)\log\left(1-\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)+\left(1+\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)\log\left(1+\frac{E}{N\varepsilon_0}\right)\right\}\right]\tag{1}$$

これから

$$\frac{1}{T}=\frac{k}{\varepsilon_0}\log\frac{N\varepsilon_0-E}{N\varepsilon_0+E}\tag{2}$$

となるから，$E>0$ では $T<0\,(\partial S/\partial E<0)$，すなわち負の温度の状態であり，この系は正常ではない．このような系の温度を測ろうとして，n 個の分子から成る理想気体温度計を接触させたとする．気体のエネルギーを E_g，状態数を $\Omega_g(E)$ とすれば，（例題［2］にやったように）

$$\Omega_g(E_g)\propto E_g{}^{(3/2)n}\tag{3}$$

という形をもつ．二つの系の接触により新しい平衡が成立すれば，エネルギーの最も確からしい配分は

$$\Omega(E')\,\Omega_g(E_0-E')=\max.,\qquad E_0=E'+E_g\tag{4}$$

で決まる．ところで $\Omega(E')$ は $E'=0$ で鋭い極大をもち，$\Omega_g(E_0-E')$ は E' とともに急激に減少する（(3) を見よ）関数であるから，その極大は $E'<0$ の領域にある．気体温度計はスピン系に比べて小さい（$n\ll N$）から，この極大はほとんど $E'=0$ のところにある．すなわち，負の温度にある系に，（小さい）温度計を接触させて温度を測ろうとすれば，も

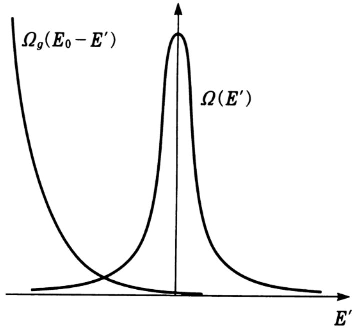
との状態ははなはだしくみだされ，$T=\infty$ の状態に移ってしまう．温度計は $T=\infty$ を示す．

実際，(4) の条件を吟味してみよう．(4) はそれぞれの温度が等しいこと，すなわち

$$T(E')=T_g(E_0-E') \qquad (5)$$

であるから，(2) および $kT_g=\dfrac{2}{3}\dfrac{E_g'}{n}=\dfrac{2}{3n}(E_0-E')$ を用い，

$$\frac{\varepsilon_0}{kT'}=\log\frac{N\varepsilon_0-E'}{N\varepsilon_0+E'}=\frac{3n\varepsilon_0}{2(E_0-E')} \qquad (6)$$



となる．これは $E'<0$ に解をもつ．その値は $|E'/(N\varepsilon_0)|\ll 1$ を予期して，log の中を展開し，

$$\frac{-E'}{N\varepsilon_0}\cong\frac{3}{4}\frac{n\varepsilon_0}{(E_0-E')}\cong\frac{3}{4}\frac{n\varepsilon_0}{E_0} \qquad (7)$$

として求められる．最初のエネルギー $E_0=E'+E_g\sim E'=O(N\varepsilon_0)$ であることを考えれば，$E'/(N\varepsilon_0)=O(n/N)$ で実際ほとんどゼロに等しい．

【36】 Helmholtz の自由エネルギー $U-TS$ を全粒子数が一定という条件のもとに極小にする $n(\boldsymbol{r})$ を求める．

$$\delta U=e^2\iint\frac{n(\boldsymbol{r}')\,d\boldsymbol{r}'}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,\delta n(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}+e\int\varphi_{\text{ext}}\,\delta n(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}$$

$$T\,\delta S=-\int kT\log n\cdot\delta n(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}$$

$$\delta N=\int\delta n(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}$$

となるから，Lagrange の未定乗数 μ を導入すると，n の満たす式として次式が得られる：

$$kT\log n+e^2\int\frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,d\boldsymbol{r}'+e\varphi_{\text{ext}}-\mu=0 \qquad (1)$$

静電ポテンシャル φ は

$$\varphi=\varphi_{\text{ext}}+e\int\frac{n(\boldsymbol{r}')}{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|}\,d\boldsymbol{r}' \qquad (2)$$

で与えられから，(1) より

$$n=\exp\left\{-\frac{1}{kT}(e\varphi-\mu)\right\} \qquad (3)$$

あるいは $\varphi=0$ の点における数密度を n_0 と書けば，

$$n=n_0e^{-e\varphi/kT} \qquad (4)$$

(3) または (4) を (1) に代入すると φ の満たす式が得られる．φ_{ext} が与えられている場合にこれを解けば粒子の空間分布が定まる．

第6章　カノニカル分布の応用

統計力学の実際の応用には，カノニカル分布がもっともしばしば用いられる．それは一つには，カノニカル分布が，温度一定という物理的に考えやすい状況を表すものであることにもよるが，一つには数学的に一層取り扱いやすいからでもある．カノニカル分布に関するごく基礎的な事柄は前章の基礎事項と問題にもふれられているが，本章の基礎事項として改めて少しまとめておく．また，大きい系についての漸近評価の問題は，熱力学との関係を一層よく理解するのにも必要であるから，ここにまとめた．グランドカノニカル分布等 一般的なカノニカル分布についても同様である．本章の問題［A］は大体，前章の基礎事項と，本章の基礎事項のうちの初等的なもの（Laplace 変換等 関数論的なもの，密度行列等を除く）の予備知識しか要求しない．

基　礎　事　項

§6.1　分配関数 $Z(\beta)$ の一般的性質

定義 (5.71b)，(5.71c) により，分配関数は

$$Z(\beta) = \sum_l e^{-\beta E_l} = \int_{E_0}^{\infty} e^{-\beta E}\,\Omega(E)\,dE \tag{6.1}$$

ここに E_0 は系の最低エネルギー，$\Omega(E)$ は考える系の状態密度で，

$$\Omega \geqq 0, \qquad \lim_{E\to\infty} \Omega(E)\,e^{-\alpha E} = 0 \qquad (\alpha > 0) \tag{6.2}$$

(§5.6 参照)．これから次のことがいえる．

1）　β を実数とすれば，$\beta > 0$ で (6.1) の積分は収束し，$Z(\beta)$ は有限．β を複素数としても，$\Re\beta > 0$* で同様．

2）　$\beta > 0$ では

$$\frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^2} > 0 \tag{6.3}$$

（問題［1］の解の（2）式 参照）．

* $\Re\beta$ は β の実数部分の意味である．

3） 合成系 I + II に対して

$$Z_{\mathrm{I+II}}(\beta) = Z_{\mathrm{I}}(\beta)\, Z_{\mathrm{II}}(\beta) \tag{6.4}$$

一方，状態密度は (5.43) を満たす：

$$\Omega_{\mathrm{I+II}}(E) = \int \Omega_{\mathrm{I}}(E')\, \Omega_{\mathrm{II}}(E - E')\, dE'$$

$$= \int \Omega_{\mathrm{I}}(E - E'')\, \Omega_{\mathrm{II}}(E'')\, dE'' \tag{6.5}$$

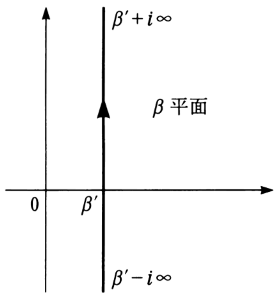
二つの関数 Ω_{I}, Ω_{II} のたたみこみ (6.5) に対応して，分配関数が (6.4) のように Z_{I}, Z_{II} の積となることは重要.

4） (6.1) の逆として，分配関数 $Z(\beta)$ が知られているとき，状態密度 $\Omega(E)$ を求める公式は

$$\Omega(E) = \frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} Z(\beta)\, e^{\beta E}\, d\beta \qquad (\beta' > 0)$$

$$\left(\equiv \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} Z(\beta' + i\beta'')\, e^{(\beta'+i\beta'')E}\, d\beta''\right) \tag{6.6}$$

この積分路は β の複素平面で 6 - 1 図に示されたとおりである.



6 - 1 図

（注意） 一般に実関数 $f(x)$ に対し，s を複素数として

$$\mathfrak{L}(f) \equiv g(s) = \int_0^{\infty} e^{-sx} f(x)\, dx$$

で定義される関数 $g(s)$ をその**Laplace変換**という．この積分は，s の複素平面上の半平面 $\Re s > s_0$ で収束する．この収束限界 s_0 をこのLaplace変換の収束座標という．$\Re s > s_0$ では $g(s)$ は s の解析関数であるが，$\Re s = s_0$ の直線上のどこかに特異点をもつ．Laplace変換の逆変換は

$$f(x) = \frac{1}{2\pi i}\int_{s'-i\infty}^{s'+i\infty} g(s)\, e^{sx}\, ds$$

で与えられる．ここに $s' > s_0$，積分路は虚数軸に平行な直線であるが，積分が収束する限り，適当に変形してよい．

$Z(\beta)$ は $\Omega(E)$ の Laplace 変換である：(6.1) から，一般に Laplace 変換に関する諸定理が適用される．（河田竜夫：「応用数学概論 I 」（岩波全書）180 頁以下を参照.）

§6.2[†] 大きい系についての漸近評価

粒子数，体積が巨視的な大きさをもつ系については，分配関数 $Z(\beta)$ は一般に

$$Z(\beta) = e^{N\phi(\beta)} \quad \text{または} \quad e^{V\phi(\beta)} \quad \begin{pmatrix} N \to \infty \\ \text{または } V \to \infty \end{pmatrix} \tag{6.7}$$

のような形をもつことが期待される(正常な系)．このとき，**状態密度 $\Omega(E)$ の漸近評価**（N または V が大きいときに成り立つ近似式）は，

$$\log \Omega(E) \cong \log Z(\beta^*) + \beta^* E \tag{6.8}$$

となる．ただし，β^* は

$$\frac{\partial \log Z(\beta^*)}{\partial \beta^*} = -E \tag{6.9}$$

によって E の関数として定められる．これは次のようにして導かれる．

鞍点法* (6.6) によって $\Omega(E)$ を求めるのに，被積分関数を

$$Z(\beta)\, e^{\beta E} = \exp\{\log Z(\beta) + \beta E\}$$

と書き，(6.9) で決まる β^* をとって，積分路を $(\beta^* - i\infty \to \beta^* + i\infty)$ に選ぶ．β^* の付近で，被積分関数を展開して，(6.6) の積分を

$$\Omega(E) \cong \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left[\log Z(\beta^*) + \beta^* E - \frac{1}{2}\frac{\partial^2 \log Z(\beta^*)}{\partial \beta^{*2}}\beta''^2 + \cdots\right] d\beta''$$

$$= \exp\{\log Z(\beta^*) + \beta^* E\} \times \left[2\pi \frac{\partial^2 \log Z(\beta^*)}{\partial \beta^{*2}}\right]^{-1/2}\{1 + \cdots\}$$

のように近似する．(6.3) によって $\partial^2 \log Z(\beta^*)/\partial\beta^{*2} > 0$ だから，このように被積分関数の exp の肩は $\beta'' = 0$ で極大をもち，しかも N，V が大きいから，(6.7) により $\exp\{\log Z(\beta) + \beta E\}$ はここで非常に鋭い極大をもつことになる，ゆえに (6.6) の積分に対して $\beta'' \sim 0$ の付近がもっとも大きい寄与をなす．この部分だけをとり出して β'' について近似的に積分して，上の結果が得られる．この対数をとれば，

$$\log \Omega \sim \{\log Z(\beta^*) + \beta^* E\} + \left[\log\left(2\pi \frac{\partial^2 \log Z}{\partial \beta^{*2}}\right)^{-1/2} + \cdots\right]$$

この { } は $O(N$ または $V)$ であるのに対し，[ ] は $O(\log N)$ または $O(\log V)$ であるから，[ ] を { } に対して省略すれば，(6.8) を得る．

---

* 鞍点法は，やや特別な形で Fowler および Darwin によって初めて統計力学に応用された．その方法を Fowler - Darwin の方法ということがある（285 頁参照）．

中央極限定理　x_1, x_2, …, x_n を確率変数とし,

$$X = x_1 + x_2 + \cdots + x_n$$

の確率分布を考える．簡単のため，x_1, x_2, …, x_n はいずれも同じ確率分布

$$P_r(x, x + dx) = f(x)\,dx$$

をもつとすれば，n が大きいとき，X は正規分布

$$P_r(X, X + dX) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\varDelta}} \exp\left\{-\frac{1}{2\varDelta}(X - \overline{X})^2\right\} dX \tag{6.10}$$

にしたがう．ここに

$$\overline{X} = n\bar{x} = n\int x\,f(x)\,dx$$

$$\varDelta = \overline{(X - \overline{X})^2} = n\overline{(x - \bar{x})^2} = n\int (x - \bar{x})^2 f(x)\,dx$$

中央極限定理のもっと一般，かつ厳密な記述は，国沢清典：「近代確率論」(岩波書店)，伊藤 清：「確率論」(岩波書店) 等を参照のこと．

中央極限定理を応用する漸近評価の証明*　大きい系を，n 個 ($n \gg 1$) の同じ構造の系の合成系と考えると，

$$Z(\beta) = \{z(\beta)\}^n, \qquad ただし，\quad z(\beta) = \int e^{-\beta\varepsilon}\,\omega(\varepsilon)\,d\varepsilon \tag{6.11}$$

ω は部分系（全体の $1/n$）の状態密度．いま，β を任意にとり，ε についての分布

$$f(\varepsilon)\,d\varepsilon = e^{-\beta\varepsilon}\,\omega(\varepsilon)\,d\varepsilon/z(\beta) \tag{6.12}$$

を考える．合成系全体のエネルギー E は，n 個の部分系のエネルギーの総和

$$E = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \cdots + \varepsilon_n$$

であるから，ε_1, …, ε_n がそれぞれ (6.12) の分布にしたがうとすれば，(6.10) の中央極限定理により，$n \gg 1$ では E の確率分布は

$$F(E)\,dE = \frac{1}{(2\pi\varDelta)^{1/2}} \exp\left\{-\frac{1}{2\varDelta}(E - \overline{E})^2\right\} dE \tag{6.13}$$

にしたがう．ここに

* この方法は Khintchin (Mathematical Foundations of Statistical Mechanics, translated by Gamow, Dover) によって始められた．鞍点法による証明に比して，数学的により厳密な形にしやすいという利点がある．結果としては同等である．

$$\left.\begin{aligned}\overline{E} &= n\bar{\varepsilon} = -\,n\frac{\partial \log z(\beta)}{\partial\beta} = -\frac{\partial \log Z(\beta)}{\partial\beta}\\ \varDelta &= n\,\overline{(\varepsilon-\bar{\varepsilon})^2} = n\frac{\partial^2 \log z}{\partial\beta^2} = \frac{\partial^2 \log Z(\beta)}{\partial\beta^2}\end{aligned}\right\} \tag{6.14}$$

一方，$F(E)$ はカノニカル分布だから，(6.13) から

$$\frac{e^{-\beta E}\,\Omega(E)}{Z(\beta)} \cong \frac{1}{(2\pi\varDelta)^{1/2}}\exp\left\{-\frac{1}{2\varDelta}(E-\overline{E})^2\right\} \tag{6.15}$$

が得られる．特に β を (6.9) の β^* に選べば，(6.14) により与えられた E に対して，$\overline{E}=E$ とすることができるから，(6.15) から $\log[e^{-\beta^* E}\,\Omega(E)/Z(\beta^*)] \sim 0$．これは (6.8) に等しい．

分配関数の最大項をとる近似　(第 5 章問題 [21] の解参照) 分配関数の積分(6.1) で，被積分関数を最大にする $E=E^*$ を選び，その付近での積分によって $Z(\beta)$ を近似すれば，

$$\log Z(\beta) = -\,\beta E^* + \log \Omega(E^*) \tag{6.16}$$

$$\beta = \frac{\partial \log \Omega(E^*)}{\partial E^*} \tag{6.17}$$

を得る．ただし $\log Z$，$\log \Omega$ はともに $O(N)$ または $O(V)$ とし，(6.16) ではそれより小さい量 ($O(\log N, \log V)$) を省いた．

§6.3† 漸近評価と熱力学関数の Legendre 変換

§5.14 にあげられた熱力学関数と分配関数の関係により，$\beta^* = 1/kT$ とおけば，(6.8)，(6.9) は，$F(T)$ から $S(E)$ を導く Legendre 変換

$$S(E) = \frac{1}{T}(E-F), \qquad \frac{\partial}{\partial \frac{1}{T}}\left(\frac{F}{T}\right) = E \tag{6.18}$$

にほかならないことがわかる．また，(6.8)，(6.9)から

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial \log \Omega(E)}{\partial E} &= \left\{\frac{\partial \log Z(\beta^*)}{\partial\beta^*} + E\right\}\frac{\partial\beta^*}{\partial E} + \beta^* = \beta^*\\ \log Z(\beta^*) &= \log \Omega - \beta^* E\end{aligned}\right\} \tag{6.19}$$

これは逆に $S(E)$ から $F(T)$ を導く Legendre 変換

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}, \qquad \frac{F}{T} = \frac{E}{T} - S \tag{6.20}$$

である．(6.16)，(6.17) も (6.20) の変換である．

§6.4† 大分配関数 Ξ

グランドカノニカル分布に関するいわゆる大分配関数

$$\Xi(\lambda) = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N \tag{6.21}$$

は Laplace 変換ではなく，Z_N からつくられる べき級数であるが，これについても上に $Z(\beta)$ について述べたこととほぼ同様の事柄が成り立つ．すなわち

1） $\Xi(\lambda)$ は $|\lambda| < \lambda_0$ で収束し，

2）
$$\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda}\left(\lambda \frac{\partial \log \Xi}{\partial \lambda}\right) > 0 \tag{6.22}$$

3） 合成系に対し，

$$\Xi_{\mathrm{I+II}} = \Xi_{\mathrm{I}} \Xi_{\mathrm{II}} \tag{6.23}$$

4）
$$Z_N = \frac{1}{2\pi i} \oint \Xi(\lambda) \frac{d\lambda}{\lambda^{N+1}} \quad \left(\begin{array}{l}\text{積分は } |\lambda| < \lambda_0 \text{ で} \\ \text{原点を一周する．}\end{array}\right) \tag{6.24}$$

5） (6.24) の被積分関数 $\Xi(\lambda)\,\lambda^{-N} = \exp(\log \Xi - N \log \lambda)$ について鞍点法を適用し，$\lambda = \lambda^* e^{i\phi}$ として $\phi \sim 0$ の付近で積分を行えば，$N \gg 1$ に対して

$$\log Z_N = \log \Xi(\lambda^*) - N \log \lambda^* \tag{6.25}$$

$$\lambda^* \frac{\partial \log \Xi(\lambda^*)}{\partial \lambda^*} = N \tag{6.26}$$

という漸近評価を得る（(6.26) から $\lambda^*(N)$ を定め，(6.25) に入れる）．

6） (6.21) の和の最大項をとれば

$$\log \Xi(\lambda) \cong \log Z_{N^*} + N^* \log \lambda \tag{6.27}$$

$$\log \lambda = -\frac{\partial \log Z_{N^*}}{\partial N^*} \tag{6.28}$$

(6.28) から $N^*(\lambda)$ を定め，(6.27) に入れて $\log \Xi(\lambda)$ の漸近評価を得る．

(6.28) はまた，(6.25) を N で微分して得られる関係

$$\frac{\partial \log Z_N}{\partial N} = -\log \lambda^* + \left(\frac{\partial \log \Xi(\lambda^*)}{\partial \lambda^*} - \frac{N}{\lambda^*}\right) \frac{\partial \lambda^*}{\partial N} = -\log \lambda^*$$

に等しい．(6.25)，(6.26) の組と，(6.27)，(6.28) の組は同等である．

7）(6.25), (6.26) は熱力学関数の変換

$$F = N\mu + J\,, \qquad -\frac{\partial J}{\partial \mu} = N \qquad (J = -pV) \tag{6.29}$$

また (6.27), (6.28) は

$$-J \equiv pV = N\mu - F\,, \qquad \frac{\partial F}{\partial N} = \mu \tag{6.30}$$

に対応する.

§6.5† 一般的なカノニカル分布に関する分配関数

Z と Ω, Ξ と Z の関係について前 2 節に述べたことは, 他の一般的なカノニカル分布に関する分配関数に対しても同様に拡張される. 一般に, ある変数 x が固定されているカノニカル分布に対して, x の代りにそれに共役な力 X が与えられているとするカノニカル分布が考えられる. その分配関数 Z_X は, x 固定の分配関数 Z_x のある Laplace 変換 (一般的な意味での母関数) である. Z_X と Z_x とは数学的に相互に移れるが, 大きい系 (熱力学的な系) に対して漸近評価を行えば, 熱力学関数の変換の関係が得られる.

§6.6 古典的位置分布関数

A 種, B 種, … 粒子, N_A, N_B, … 個から成る系が, ポテンシャルエネルギー $U(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots)$ をもっているとすれば, 古典的な分配関数は, 運動量に関する積分を行って,

$$Z_N = \left\{\prod_A \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{(3/2)N_A}\right\} \frac{1}{N_A!\,N_B!\cdots} \int\cdots\int e^{-U/kT}\, d\Gamma_Q \tag{6.31}$$

と書かれる. ここに $d\Gamma_Q$ は粒子の位置座標だけに関する $3(N_A + N_B + \cdots)$ 次元の**位置座標空間**の体積要素である.

$$Q_{N_A, N_B, \cdots} = \frac{1}{N_A!\,N_B!\cdots} \int\cdots\int e^{-U/kT}\, d\Gamma_Q \tag{6.32}$$

を**位置分配関数**とよぶ. この粒子系がある位置の配置をとることの確率は

$$P_r(d\Gamma_Q) = \frac{1}{N_A!\,N_B!\cdots} \frac{e^{-U/kT}\, d\Gamma_Q}{Q_{N_A, N_B, \cdots}} \tag{6.33}$$

で与えられる.

たとえば，同種粒子 N 個から成る系について，座標 $\boldsymbol{r}_1$, …, $\boldsymbol{r}_N$ のすべてを $\{N\}$ と記せば，その配置確率分布関数は

$$F_N\{N\} = \frac{1}{N!}\frac{e^{-U(N)/kT}}{Q_N} \tag{6.34}$$

と書かれる．しばしば，粒子 1 個，2 個，…，n 個の配置確率分布を問題にする場合があるが，そのような分布関数は原理的には (6.34) から求められる．

§6.7† 密度行列

密度行列の定義　考える系の量子的状態として，互いに独立な状態を $\psi_{\alpha'}$, $\psi_{\alpha''}$, … とし，これらに Hermite 共役な状態を $\psi_{\alpha'}{}^*$, $\psi_{\alpha''}{}^*$, … とする．これらは互いに直交し，かつ規格化されている．すなわち

$$(\psi_{\alpha'}{}^*, \psi_{\alpha''}) = \delta_{\alpha'\alpha''} \qquad (\langle\alpha'|\alpha''\rangle = \delta_{\alpha'\alpha''}) \tag{6.35}$$

いま，考える系が $\psi_{\alpha'}$ なる状態を占める確率が $w_{\alpha'}$ であるとすれば，この系の統計的性質は，演算子*

$$\rho = \sum_\alpha w_\alpha \psi_\alpha \psi_\alpha{}^* = \sum_\alpha |\alpha\rangle w_\alpha \langle\alpha| \tag{6.36}$$

で表される．ただし

$$\sum_\alpha w_\alpha = 1 \tag{6.36$'$}$$

(6.36) で定義された演算子を密度演算子，または**密度行列**という((6.36)′ の規格化条件を満たさないものを称することもある)．

任意の他の直交規格化系を $\varphi_n \equiv |n\rangle$ $(n = 1, 2, \cdots)$ とすれば，これを基底とした**密度行列** (6.36) **の表現**は

$$\langle n|\rho|m\rangle = \sum_\alpha \langle n|\alpha\rangle w_\alpha \langle\alpha|m\rangle \tag{6.37}$$

となる．(6.37) により

---

* 演算子 $\psi_\alpha\psi_\alpha{}^*$ は Hilbert 空間のベクトル ψ に，$\psi_\alpha\psi_\alpha{}^*\cdot\psi \equiv \psi_\alpha(\psi_\alpha{}^*\psi)$ のように演算する．ψ に共役な Hilbert 空間のベクトル ψ^* に対しては，$\psi^*\cdot\psi_\alpha\psi_\alpha{}^* \equiv (\psi^*\psi_\alpha)\psi_\alpha{}^*$．$|\alpha\rangle$, $\langle\alpha|$ は Dirac の記号で $\psi_\alpha \equiv |\alpha\rangle$, $\psi_\alpha{}^* \equiv \langle\alpha|$．この記号にしたがえば，$(\psi_{\alpha'}{}^*\psi_{\alpha''}) = \langle\alpha'|\alpha''\rangle$, $\psi_\alpha\psi_\alpha{}^*\cdot\psi \equiv |\alpha\rangle\langle\alpha|\psi\rangle$, $\psi^*\psi_\alpha\psi_\alpha{}^* \equiv \langle\psi^*|\alpha\rangle\langle\alpha|$ 等．使いなれるとこの記法は，はなはだ便利である．

$$\mathrm{Tr}\,\rho \equiv \sum_{\alpha} w_{\alpha} = 1 \quad (= \sum \langle n|\rho|n\rangle) \tag{6.38}$$

ここに Tr は行列の対角和を意味する.*

力学量の平均値　密度行列 ρ で表される統計的集団にに対し，任意の力学量 A の統計的平均値は

$$\overline{A} = \sum w_{\alpha}\langle\alpha|A|\alpha\rangle = \mathrm{Tr}\,\rho A \tag{6.39}$$

ここに $\mathrm{Tr}\,\rho A$ は演算子 ρ と A の積の trace, すなわちその表現行列の対角和である.

ミクロカノニカル分布を表す密度行列は

$$\begin{aligned}\rho_E &= \sum_{E<E'<E+\delta E} \varphi_{E'}\varphi_{E'}{}^*/W(E,\delta E)\\ &\equiv \sum_{E<E'<E+\delta E} |E'\rangle\langle E'|/W(E,\delta E)\end{aligned} \tag{6.40}$$

ここに $\varphi_{E'} = |E'\rangle$ は考える系のエネルギー固有値 E' に対する固有ベクトルである.

カノニカル分布に対する密度行列は

$$\begin{aligned}\rho &= Z^{-1}\cdot e^{-\beta\mathscr{H}} \qquad (\beta = 1/kT)\\ &\equiv Z^{-1}\cdot\sum_{E'} e^{-\beta E'}\varphi_{E'}\varphi_{E'}{}^*\\ &\equiv Z^{-1}\cdot\sum_{E'} e^{-\beta E'}|E'\rangle\langle E'|\end{aligned} \tag{6.41}$$

で与えられる. ただし, $\mathscr{H}\varphi_{E'} = E'\varphi_{E'}$ $(\mathscr{H}|E'\rangle = E'|E'\rangle)$.

$$Z = \mathrm{Tr}\,e^{-\beta\mathscr{H}} \equiv \sum_{E'} e^{-\beta E'} \tag{6.42}$$

は分配関数.

(注意) カノニカル分布についての任意の量 A の平均値は

$$\overline{A} = \frac{\mathrm{Tr}\,A\exp(-\beta\mathscr{H})}{\mathrm{Tr}\exp(-\beta\mathscr{H})} \tag{6.43}$$

と書かれる. これは古典的な表現

$$\overline{A} = \frac{\int e^{-\beta\mathscr{H}} A(p,q)\,d\Gamma}{\int e^{-\beta\mathscr{H}}\,d\Gamma} \tag{6.44}$$

に対応する. 実際, trace をとるという演算が $h \to 0$ の極限で位相空間での積分に移行することが証明される (問題 [33] 参照).

(6.43) は量子統計力学の応用上重要である. これは, 適当な基底を選んだ行列表現によって計算される場合もあるし, またそのような表現によらず, 演算子そのものの計算による方が便

* 対角和は, 演算子を行列の形に表現するためにとった直交関数系の選び方にはよらない.

利なこともある．

例　　　題

【1】 古典的な系が絶対温度 T の熱浴に接しているときには，

（i） 1自由度当りの運動エネルギーの平均値は $\frac{1}{2}kT$ に等しいこと，

（ii） ポテンシャルエネルギー V が座標 q_j の変域の両端で $+\infty$ となるならば

$$\overline{q_i \frac{\partial V}{\partial q_j}} = kT\delta_{ij} \qquad \left(\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & (i = j) \\ 0 & (i \neq j) \end{cases}\right)$$

が成り立つことを示せ（等分配の法則）．

【解】（i）も（ii）も証明は同じようにできる．座標 q_i に共役な運動量を p_i とすると，カノニカル分布 (5.70 a) による平均では，

$$\begin{aligned}
\overline{p_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_j}} &= C\int p_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_j} e^{-\beta\mathscr{H}}\, d\Gamma \qquad \text{ただし,} \qquad C^{-1} = \int e^{-\beta\mathscr{H}}\, d\Gamma \quad (= Z \prod N_A!\, h^{3N_A}) \\
&= C\int p_i \left(-kT \frac{\partial e^{-\beta\mathscr{H}}}{\partial p_j}\right) d\Gamma \\
&= CkT\int\cdots\int\left(\left[-p_i e^{-\beta\mathscr{H}}\right]_{p_j=-\infty}^{p_j=+\infty} + \int_{-\infty}^{+\infty} dp_j \cdot \frac{\partial p_i}{\partial p_j} e^{-\beta\mathscr{H}}\right) d\Gamma_{(j)} \\
&= CkT\delta_{ij}\int e^{-\beta\mathscr{H}}\, d\Gamma = kT\delta_{ij} \qquad (1)
\end{aligned}$$

第3辺から第4辺に移るとき p_j について部分積分を行った．$d\Gamma_{(j)}$ は $d\Gamma$ から dp_j を除いたものである．p の代りに q を使えば（ii）が証明される．（1）式から（i）を証明するには，運動量は普通ハミルトニアン $\mathscr{H}$ のうち運動エネルギー K の中にだけ含まれていて，しかも K は運動量の斉2次式であることに注意する．したがって Euler の定理により

$$\sum_{i=1}^{f} p_i \frac{\partial K}{\partial p_i} = 2K \qquad \text{かつ} \qquad \frac{\partial K}{\partial p_i} = \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_i} \qquad (2)$$

ゆえに

$$\overline{K} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{f} \overline{p_i \frac{\partial K}{\partial p_i}} = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{f} \overline{p_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_i}} = \frac{f}{2}kT\,, \qquad \therefore\ \frac{1}{f}\overline{K} = \frac{1}{2}kT \qquad (3)$$

特に $\mathscr{H} = \sum_i a_i(q)p_i^2/2 + U(q)$ の形であれば，明らかに $\frac{1}{2}\overline{a_i p_i^2} = \frac{1}{2}\overline{p_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial p_i}} = \frac{1}{2}kT$．

【2】 一定の大きさ μ の電気2重極モーメントをもつ2原子分子 N 個から成る理想気体がある．この気体の電気分極 P は次式で与えられることを示せ：

$$P = \frac{N}{V}\mu\left\{\coth\left(\frac{\mu E}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu E}\right\}$$

ただし V は気体の体積，E は外部電場である．$|\mu E| \ll kT$ ならば，この気体の誘電率は

$$\varepsilon = 1 + 4\pi \frac{N}{V} \frac{\mu^2}{3kT}$$

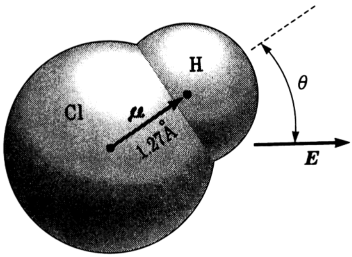
で与えられることを証明せよ(分子の誘導分極は無視した．またおのおのの分子にはたらく電場は $\boldsymbol{E}$ に等しいとする)．

【解】 電気モーメントベクトル $\boldsymbol{\mu}$ が外部電場 $\boldsymbol{E}$ と傾きの角 θ をなすとき，ポテンシャルエネルギーは

$$u = -E\mu\cos\theta \qquad (1)$$

であるから，$\boldsymbol{\mu}$ がその方向の立体角要素 $d\omega$ の中に見出される確率はカノニカル分布として，

$$f(\theta)\,d\omega = Ce^{-u/kT}\,d\omega = C\exp\{E\mu\cos\theta/kT\}\,d\omega \qquad (2)$$



6-2 図

で与えられる(C は規格化定数)．したがって $\boldsymbol{E}$ の方向の成分 $\mu\cos\theta$ の平均は

$$\overline{\mu\cos\theta} = \mu\iint f(\theta)\cos\theta\,d\omega = \mu\iint\cos\theta\,e^{E\mu\cos\theta/kT}\,d\omega\Big/\iint e^{E\mu\cos\theta/kT}\,d\omega \qquad (3)$$

$d\omega = \sin\theta\,d\theta\,d\phi$（$\phi$ は軸の周りの角）とおけば，ϕ の積分は分母，分子で消され，

$$\mu\overline{\cos\theta} = \mu\int_0^\pi \cos\theta\,e^{E\mu\cos\theta/kT}\sin\theta\,d\theta\Big/\int_0^\pi e^{E\mu\cos\theta/kT}\sin\theta\,d\theta$$

$$= \mu\int_{-1}^1 \zeta\,e^{(E\mu/kT)\zeta}\,d\zeta\Big/\int_{-1}^1 e^{(E\mu/kT)\zeta}\,d\zeta = \mu\,L\left(\frac{E\mu}{kT}\right) \qquad (4)$$

が得られる．この計算は次のように行った：

$$\frac{1}{2}\int_{-1}^1 e^{a\zeta}\,d\zeta = \frac{1}{a}\sinh a, \qquad \frac{1}{2}\int_{-1}^1 \zeta\,e^{a\zeta}\,d\zeta = \frac{d}{da}\frac{1}{2}\int_{-1}^1 e^{a\zeta}\,d\zeta$$

$$\therefore\quad \int_{-1}^1 \zeta\,e^{a\zeta}\,d\zeta\Big/\int_{-1}^1 e^{a\zeta}\,d\zeta = \frac{d}{da}\log\left(\frac{1}{a}\sinh a\right) = \coth a - \frac{1}{a} \equiv L(a) \qquad (5)$$

電気分極 P は単位体積当りの N/V 個の分子の平均電気 2 重極モーメントであるから

$$P = \frac{N}{V}\mu\,L\left(\frac{E\mu}{kT}\right) \qquad (L\text{ は Lengevin（ランジュヴァン）関数とよばれる}) \qquad (6)$$

特に，$E\mu \ll kT$ ならば，$a \ll 1$ に対する展開式

$$L(a) = \frac{a}{3} - \frac{a^3}{45} + \cdots \qquad (7)$$

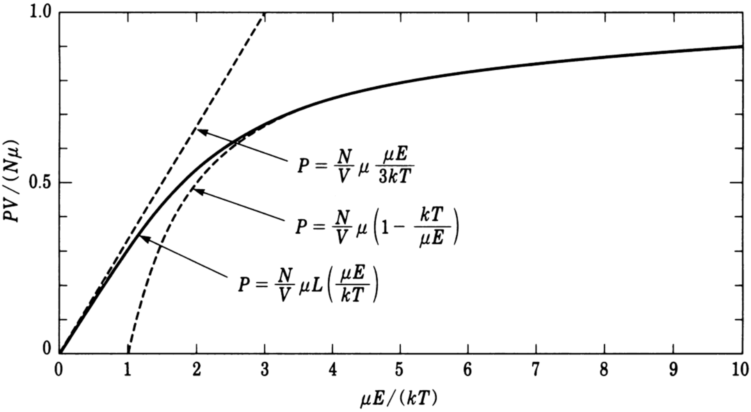
を用い，E に比例する第 1 項だけをとって，$P = N\mu^2E/(3kTV)$ となる．電気変位を D，誘電率を ε とすれば $D = \varepsilon E = E + 4\pi P$ であるから，

$$\varepsilon = 1 + 4\pi\frac{N}{V}\frac{\mu^2}{3kT}$$

［別解］ 正統的に分配関数 Z を求めれば，

$$Z = Z_1^N/N! \qquad (8)$$

ここに Z_1 は分子 1 個の分配関数で，



6-3 図

$$Z_1 = Z_{\text{trans}}\, Z_{\text{rot}} \tag{9}$$

の形をもつ．$Z_{\text{trans}} = V(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$ は並進運動による部分，Z_{rot} は回転運動による部分であるが，分子の回転運動に関するハミルトニアンは

$$\mathscr{H}_{\text{rot}} = \frac{p_\theta{}^2}{2I} + \frac{p_\phi{}^2}{2I\sin^2\theta} + u(\theta) \tag{10}$$

（ここに θ，ϕ は $\boldsymbol{E}$ の方向を軸とする極座標で，分子軸 ($\boldsymbol{\mu}$) の方向を与える）であるから，

$$\begin{aligned} Z_{\text{rot}} &= \int_0^{2\pi} d\phi \int_0^{\pi} d\theta \int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{dp_\theta\, dp_\phi}{h^2}\, e^{-\mathscr{H}_{\text{rot}}/kT} \\ &= \frac{IkT}{\hbar^2}\int_0^{\pi} e^{\mu E\cos\theta/kT}\sin\theta\, d\theta = \frac{2IkT}{\hbar^2}\sinh\left(\frac{\mu E}{kT}\right)\Big/\frac{\mu E}{kT} \end{aligned} \tag{11}$$

($\hbar = h/2\pi$) を得る．これを (8) に入れ，$F = -kT\log Z$ をつくり，$VP = -(\partial F/\partial E)_{T,V,N}$ によって P を求めれば (6) を得る．以下省略．

(注 1) 正統的な計算で回転の運動エネルギーについて p_θ，p_ϕ の積分から，θ，ϕ に対する正しい「重み」$\sin\theta$ が出ることに注意．これは一般的な事柄である．

(注 2) HCl 分子では核間距離は $a = 1.27$ Å，電気 2 重極モーメントは $\mu = 1.03\times10^{-18}$ e. s. u.である (6-2図)．分子が H^+Cl^- の構造をもつとすれば，電子の電荷 $e = 4.802\times10^{-10}$ e. s. u.の値を用い $\mu = ea = 6\times10^{-18}$ e. s. u. となるが，実際にこれより小さいのは HCl の結合が同極結合をかなり含むからである．一般に分子の電気 2 重極モーメントは 10^{-18} e. s. u. の程度である．これを 1 Debye とよぶ．電場を 1 e. s. u. = 300 V/cm の程度とすると $T =$ 300 K で $\mu E/(kT)$ は 10^{-4} の程度である．

【3】 固体中の原子はそれらの平衡点の付近に小振動を行う．Debye はこの振動の固有振動を，等方性連続弾性体の弾性振動と見なして近似し，固有角振動数が ω と $\omega + d\omega$ の間に

ある固有振動のモードの数 $g(\omega)\,d\omega$ が

$$g(\omega) = \frac{V}{2\pi^2}\cdot\left(\frac{1}{{c_l}^3}+\frac{2}{{c_t}^3}\right)\omega^2 \equiv \frac{9N}{{\omega_D}^3}\,\omega^2 \qquad (\omega < \omega_D)$$
$$= 0 \qquad (\omega > \omega_D)$$

で与えられると仮定した．ここに c_l，c_t はそれぞれ縦波，および横波の速さ，また ω_D(Debye 振動数) は $\int g(\omega)\,d\omega = 3N$（$N$ は原子数，$3N$ は自由度の数）で定める．このモデルにより固体の定積比熱を計算し，特に高温および低温での温度依存性を調べよ．

【解】 角振動数 ω_j をもつ調和振動子の分配関数は次式で与えられる（第 5 章問題［15］参照）：

$$Z_j = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-(n+1/2)\hbar\omega_j/(kT)} = \left[2\sinh\frac{\hbar\omega_j}{2kT}\right]^{-1} \qquad (1)$$

いろいろな固有振動数をもち互いに独立な調和振動子の集りの分配関数は，振動子を番号 j で区別して，$Z = \prod Z_j$ で与えられるから，その Helmholtz 自由エネルギーは

$$F = -kT\log Z = kT\sum_j \log\left(2\sinh\frac{\hbar\omega_j}{2kT}\right) \qquad (2)$$

となる．角振動数が ω と $\omega + d\omega$ との間にある振動子の個数を $g(\omega)\ d\omega$ と書くと，

$$F(T, V, N) = kT\int_0^{\infty}\log\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)g(\omega)\,d\omega \qquad (3)$$

ただし V は結晶の体積，N は結晶中に含まれる原子の数である．内部エネルギーは

$$U = -T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F}{T}\right)\right]_{V,N} = \int_0^{\infty}\varepsilon(\omega, T)\,g(\omega)\,d\omega \qquad (4)$$

で与えられる．$\varepsilon(\omega, T)$ は角振動数 ω をもつ調和振動子の平均エネルギーである：

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\hbar\omega}{2kT} = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/kT}-1} \qquad (5)$$

したがって，定積熱容量は

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N} = k\int_0^{\infty}\frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{\{e^{\hbar\omega/(kT)}-1\}^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 g(\omega)\,d\omega \qquad (6)$$

で与えられる．比熱にするにはこれを結晶の質量で割ればよい．

さて Debye の近似を用い，$g(\omega)$ に与えられた式を入れると，

$$C_V = 3Nk\cdot\frac{3}{{\omega_D}^3}\cdot\int_0^{\omega_D}\frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{\{e^{\hbar\omega/(kT)}-1\}^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\cdot\omega^2\,d\omega$$
$$= 3Nk\cdot 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3\int_0^{\Theta_D/T}\frac{\xi^4 e^{\xi}\,d\xi}{(e^{\xi}-1)^2} \equiv 3Nk\,f\left(\frac{\Theta_D}{T}\right) \qquad (7)$$

を得る $(\hbar\omega/(kT) = \xi)$．ここに

$$\Theta_D = \hbar\omega_D/k \qquad (8)$$

は Debye の特性温度（Debye 温度）とよばれる．（7）の積分は Θ_D/T の関数として数値的に計算できる．

特に $T \gg \Theta_D$ では $\Theta_D/T \ll 1$ だから $\xi \ll 1$, したがって（7）の被積分関数は $\xi^4 e^{\xi}/(e^{\xi}-1)^2 \sim \xi^2$ としてよい．この近似で積分すれば，

$$C_V \cong 3Nk \cdot 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\Theta_D/T} \xi^2\, d\xi = 3Nk \tag{9}$$

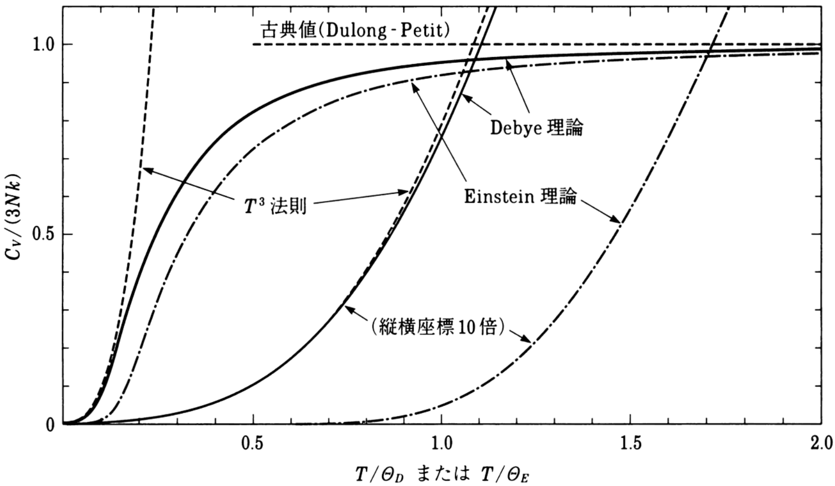
これは古典的な値，Dulong - Petit の法則に等しい．逆に低温度 $T \ll \Theta_D$ では，（7）の積分の上限は非常に大きくなるから，これを ∞ とし，

$$C_V \cong 3Nk \cdot 3\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\infty} \frac{\xi^4 e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^2}\, d\xi = 3Nk \cdot A\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \tag{10}$$

としてよい．すなわち C_V は T^3 に比例する．定数 A は

$$A = 3\int_0^{\infty} d\xi \frac{\xi^4 e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^2} = \frac{4\pi^4}{5} \tag{11}$$

となる．



6 - 4 図

（注 1） （7）の関数 $f(x)$ は数表として与えられている（Fowler - Guggenheim：Statistical Thermodynamics, Cambridge 1939，p.144）．その形を 6 - 4 図に示す．(10) が誤差 1 % 以下で使えるのは $T/\Theta_D \lesssim 0.083$ である．

（注 2） (11) の計算には $e^{\xi}/(e^{\xi}-1)^2$ を $e^{-\xi}$ の級数に展開し，項別に積分して得られる級数に ζ 関数の公式を用いる：

$$\int_0^{\infty} \frac{\xi^s e^{\xi}}{(e^{\xi}-1)^2}\, d\xi = s\,!\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^s} = s\,!\,\zeta(s)$$

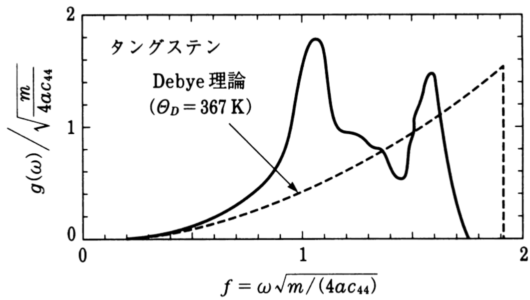
$\zeta(2) = \pi^2/6$，$\zeta(3) = 1.202$，$\zeta(4) = \pi^4/90$（Janke - Emde，Funktionentafeln，p.319）．

（注 3） Debye 近似による $g(\omega)$ は次のようにして導かれる．縦波について振動数 ω_l と波数 q との関係は $\omega_l = c_l q$．結晶の大きさを L^3 の立方体とすれば，波数ベクトル $\boldsymbol{q}$ の体積要素 $d\boldsymbol{q} = dq_x\, dq_y\, dq_z$ の中にある固有振動のモードの数は $(L^3/8\pi^3)dq_x\, dq_y\, dq_z$（第 5 章問題［6］

参照)，したがって，$\boldsymbol{q}$ の大きさ q については q と $q+dq$ の間に

$$\iint_{q<\sqrt{q_x^2+q_y^2+q_z^2}<q+dq} \frac{L^3}{8\pi^3}\,dq_x\,dq_y\,dq_z = \frac{L^3}{8\pi^3}4\pi q^2\,dq = \frac{V}{2\pi^2}q^2\,dq \qquad (12)$$

だけのモードがある．これを ω に書き直せば，ω と $\omega+d\omega$ の間に $(V/(2\pi^2 c_l^3))\omega^2\,d\omega$ だけの数の固有振動のモードがある．横振動についても同様であるが，一つの $\boldsymbol{k}$ について偏り（振動の向き）が二つあるから，ω と $\omega+d\omega$ の間の横振動のモードの数は $2(V/(2\pi^2 c_t^3))\omega^2\,d\omega$．全部合わせて問題に与えられた $g(\omega)$ が得られる．ただし，原子数を N とすると元来，力学的自由度の数は $3N$ だから，結晶格子振動のモードの数は $3N-6\sim 3N$ (6 は並進および回転) である．この数を合せるため，$g(\omega)$ の分布は ω_D で切れるとした．厳密な計算を行うには，結晶格子の構造を考え，振動の式を立て，これを解かなければならない．そのような計算の結果は，ω の小さいところでは Debye 近似と同じような形をもつが，ω の大きいところでは食い違う (6 - 5 図)．しかし，比熱のような均らされた量の計算にはこの食い違いはさほど利いてこないので，Debye 近似は実際の測定とよく合う．Θ_D はそれぞれの物質について決まる．



6 - 5 図
(P. C. Fine : Phys. Rev. 56 (1939) 355)

（注 4） Einstein は $g(\omega)$ の分布を考えず，すべての振動のモードが同一の振動数 ω_E をもつとした．比熱は

$$C_V = 3Nk\frac{e^{\Theta_E/T}}{(e^{\Theta_E/T}-1)^2}\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)^2$$

$(\Theta_E = \hbar\omega_E/k)$ となる．この近似は特に低温では実際に合わない (6 - 4 図)．

【 4 】 体積 V の箱があって，温度 T の熱浴に接している．箱の中に存在する電磁波動が，その外界と熱平衡にあるとき，箱の壁にあけられた小さい穴からもれる輻射の強度と波長の関係を導け (Planck の輻射式)．

【解】 箱の中に存在する電磁波は，例題 [3] の結晶内の弾性波と同じように，互いに独立な調和振動子の集りをつくる．ただし弾性波のときと違って，縦波はない．角振動数が ω と $\omega+d\omega$ の間にある振動子の数を $V\,g(\omega)\,d\omega$ とすると，例題 [3] の解の (12) と同様に (偏りを考えて 2 倍する)

$$g(\omega) = \frac{\omega^2}{\pi^2 c^3} \qquad \text{(単位体積当り)} \qquad (1)$$

を得る．ここに c は光速度である．温度 T で熱平衡にある振動子の平均エネルギーは，零点エネルギーを除くと，

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \tag{2}$$

で与えられるから，箱の中の電磁波動のうち ω と $\omega + d\omega$ 内の角振動数をもつものは

$$u(\omega, T)\, d\omega = \varepsilon(\omega, T)\, g(\omega)\, d\omega = \frac{\hbar\omega^3}{\pi^2 c^3} \frac{d\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1} \tag{3}$$

だけのエネルギー（単位体積当り）をもっている．波長 $\lambda = 2\pi c/\omega$ についての式に直せば，区間 $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ 内の波長をもつ電磁波動のエネルギーとして，

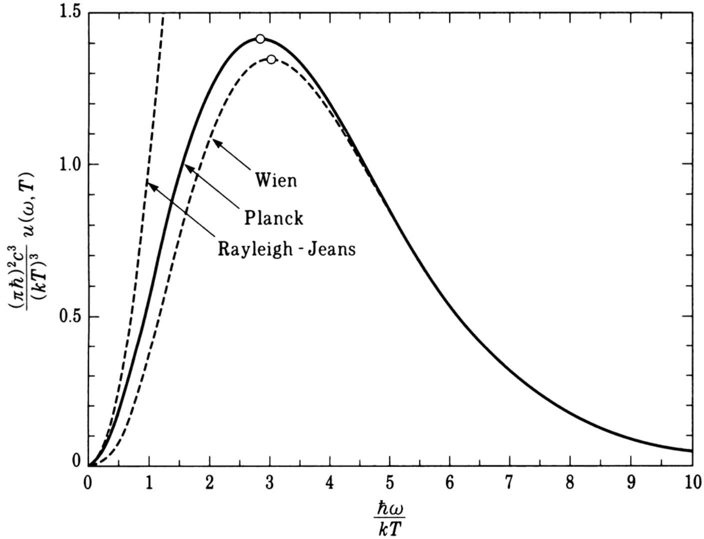
$$\mathrm{u}(\lambda, T)\, d\lambda = u(\omega, T)\, d\omega = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{d\lambda}{e^{hc/(\lambda kT)} - 1} \tag{4}$$

を得る．（3）または（4）が Planck の輻射式である．

箱の壁に小さい穴をあけたとき，電磁波動の熱平衡状態がみだされないとする．穴の面積を dS とすると，dS の法線方向と角 θ をなす方向の立体角要素 $d\Omega$ 内に単位時間当りにもれ出るエネルギーは，区間 $(\lambda, \lambda + d\lambda)$ 内の波長をもつ電磁波動からの寄与だけを考えると，

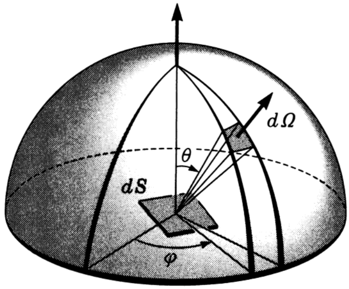
$$J(\lambda, T, \theta)\, d\lambda\, d\Omega\, dS = c\, \mathrm{u}(\lambda, T)\, d\lambda \cos\theta \frac{d\Omega}{4\pi}\, dS \tag{5}$$

で与えられる．右辺が 4π で割られているのは，u なるエネルギー密度にはあらゆる方向に伝わる電磁波が含まれているからである．この $J(\lambda, T, \theta)$ が輻射の強度を測る目安となる．（4）を代入して，



6 - 6 図

$$J(\lambda, T, \theta) = 2\frac{hc^2}{\lambda^5}\frac{1}{e^{hc/(\lambda kT)}-1}\cos\theta \quad (6)$$



6 - 7 図

(注 1)　Planck の輻射式 (4) は高温または長波長のとき ($\lambda T \gg ch/k = 1.437$ cm deg), 分母の指数関数を展開して，次式で近似される：

$$\left.\begin{aligned} &\mathrm{u}(\lambda, T) \cong \frac{8\pi}{\lambda^4}kT \\ \text{または}& \\ &u(\omega, T) \cong g(\omega)\,kT \end{aligned}\right\} \quad (7)$$

これは電磁波動を古典論でいう波動と考え，等分配則によってその各自由度に平均エネルギー kT を割当てた式になっている．(7) を **Rayleigh - Jeans の輻射式**とよぶ．低温または短波長のとき ($\lambda T \ll ch/k$) には，(4) の分母の 1 を無視して，

$$\mathrm{u}(\lambda, T) \cong \frac{8\pi hc}{\lambda^5}e^{-hc/(\lambda kT)} \qquad \text{または} \qquad u(\omega, T) \cong \hbar\omega e^{-\hbar\omega/(kT)}g(\omega) \quad (8)$$

を得る．これは電磁波動がエネルギー $\hbar\omega$ をもつ古典粒子から成る理想気体であると考えて，Maxwell - Boltzmann 分布則を適用した式である．**Wien の輻射式**とよばれる．

(注 2)　箱の中に含まれている電磁波動の内部エネルギー U は，(3) より

$$U = V\int_0^\infty u(\omega, T)\,d\omega = V\frac{(kT)^4}{\pi^2c^3\hbar^3}\int_0^\infty\frac{x^3\,dx}{e^x-1} = VaT^4 \quad (9)$$

となる．ただし $a=\pi^2k^4/(15c^3\hbar^3) = 7.569 \times 10^{-15}\,\mathrm{erg/(cm^3\,deg^4)}$. (9) を **Stefan - Boltzmann の法則**とよぶ．上式の積分は前問の注 2 と同様 次の公式によって求めた：

$$\int_0^\infty\frac{x^s\,dx}{e^x-1} = \sum_{n=1}^\infty\int_0^\infty x^se^{-nx}\,dx = s!\sum_{n=1}^\infty\frac{1}{n^{s+1}} = s!\,\zeta(s+1) \qquad (s = 1, 2, 3, \cdots)$$

【 5 】† 　固有振動数 ω をもつ振動子 N 個から成る系の分配関数 $Z_N(\beta)$ から，逆に全エネルギー E が与えられたときの状態の数 $W(E)$ を導け．また N が大きいとして漸近評価を行い，エントロピー $S(E)$ の形を定めよ．

【解】　1 個の振動子についての分配関数は (第 5 章 問題 [15] 参照),

$$Z_1(\beta) = \sum_{n=0}^\infty e^{-\beta(n+1/2)\hbar\omega} = e^{-\beta\hbar\omega/2}/(1-e^{-\beta\hbar\omega})$$

したがって N 個の振動子の系については，

$$Z_N(\beta) = Z_1(\beta)^N = e^{-N\beta\hbar\omega/2}(1-e^{-\beta\hbar\omega})^{-N} \quad (1)$$

まず，$W(E)$ を正確に求める．(1) から

$$\begin{aligned} Z_N(\beta) &= e^{-(N/2)\beta\hbar\omega}\sum_{M=0}^\infty\binom{-N}{M}(-1)^Me^{-M\beta\hbar\omega} \\ &= \sum_{M=0}^\infty\frac{(N+M-1)!}{(N-1)!M!}e^{-(M+N/2)\beta\hbar\omega} \end{aligned} \quad (2)$$

これと Z の定義

$$Z_N(\beta) = \int e^{-\beta E}\, \Omega(E)\, dE \tag{3}$$

を比べると，

$$\Omega(E) = \frac{(N+M-1)!}{(N-1)!M!}\,\delta\!\left(E - \left[M + \frac{N}{2}\right]\hbar\omega\right) \tag{4}$$

ただし δ は Dirac のデルタ関数．（4）の意味は $E = \left(M + \dfrac{N}{2}\right)\hbar\omega$　$(M = 0, 1, \cdots)$ に対して（離散的に）$W(M) = (N + M - 1)!/\{(N-1)!M!\}$ 個の状態があるということである．これはもちろん第5章 例題［3］の結果に等しい．

公式 (6.6) により，

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{1}{2\pi i}\int Z_N(\beta)\, e^{\beta E}\, d\beta \\ &= \frac{1}{2\pi i}\int (1 - e^{-\beta\hbar\omega})^{-N}\, e^{\beta(E - N\hbar\omega/2)}\, d\beta\end{aligned} \tag{5}$$

$E' = E - N\hbar\omega/2$ とおき，漸近公式 (6.8)，(6.9) を適用すれば，

$$\log\Omega = -N\log(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) + \beta E' \tag{6}$$

$$N\frac{\hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} = E' \tag{7}$$

（7）から

$$e^{-\beta\hbar\omega} = \frac{E'}{N\hbar\omega}\Big/\left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right), \qquad 1 - e^{-\beta\hbar\omega} = \left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right)^{-1}$$

これを（6）に入れ，

$$\begin{aligned}S = k\log\Omega(E) &= k\left[N\log\left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right) - \frac{E'}{\hbar\omega}\log\left\{\frac{E'}{N\hbar\omega}\Big/\left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right)\right\}\right] \\ &= kN\left[\left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right)\log\left(1 + \frac{E'}{N\hbar\omega}\right) - \frac{E'}{N\hbar\omega}\log\frac{E'}{N\hbar\omega}\right] \\ &= kN\left[\left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right)\log\left(\frac{E}{N\hbar\omega} + \frac{1}{2}\right) - \left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right)\log\left(\frac{E}{N\hbar\omega} - \frac{1}{2}\right)\right]\end{aligned}$$

これは $k\log W(M)$ に Stirling の公式を適用した結果と同じである（第5章 例題［3］）．

（注 1）　$s' > 0$ に対して

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{s'-i\infty}^{s'+i\infty}\frac{e^{sx}}{s}\, ds = \begin{cases}1 & (x > 0) \\ 0 & (x < 0)\end{cases}$$

という公式がある．したがって形式的に

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{s'-i\infty}^{s'+i\infty} e^{sx}\, ds = \delta(x) \tag{8}$$

とすることができる．（4）は（5）に展開式（2）を入れ，項別に公式（8）を適用したものとみてもよい（これは数学的にはあまり厳密ではない）．

$e^{-\beta\hbar\omega} = x$ とおくと，（2）から

$$W_M \equiv \frac{(N+M-1)!}{(N-1)!M!} = (1-x)^{-N} \text{ の展開の } x^M \text{ の係数}$$

（注 2）　Fowler - Darwin の方法　　一般に系のエネルギーが ある単位 ε で測って整数値で表されるならば，分配関数として

$$f(x) = \sum W_M \, e^{-\beta M\epsilon} \equiv \sum W_M \, x^M \qquad (x = e^{-\beta\epsilon}) \tag{9}$$

を定義し，Cauchy の定理により，複素平面で原点 $x = 0$ を一周する積分

$$W_M = \frac{1}{2\pi i}\int_C f(x)\frac{dx}{x^{M+1}} = \left(\frac{d}{dx}\right)^M f(x)\Big|_{x=0} \tag{10}$$

によって $E = M\epsilon$ に対する状態の数 W_M が得られる．$\log f(x) = O(N)$, $N \gg 1$ の場合に漸近評価を行うには，

$$g(x) = \log f(x) - M\log x\,, \qquad g'(x^*) = \frac{d}{dx^*}\log f(x^*) - \frac{M}{x^*} = 0 \tag{11}$$

から x^* を定め（これは普通 正の実数），(10) の積分路を x^* を通る円周とする．この上では被積分関数は x^* の付近で鋭い極大をもつ（$N \gg 1$）から，§ 6.2 の方法と同様，その付近だけで積分を近似する．こうして

$$W_M = \frac{1}{2\pi}\int \exp\left[g(x^*) + \frac{1}{2}g''(x^*)(x^* e^{i\varphi} - x^*)^2 + \cdots\right]d\varphi$$

$$\sim \frac{1}{2\pi}\int \exp\left[g(x^*) - \frac{x^{*2}}{2}g''(x^*)\,\varphi^2\right]d\varphi = \frac{1}{x^*[2\pi g''(x^*)]^{1/2}}\,e^{g(x^*)}$$

$$\therefore\quad \log W_M \sim g(x^*) + O(\log N)$$

を得る．x^* は (11) で決まるが，$x^* = e^{-\beta^*\epsilon}$ であることを考えれば，これは (6.8)，(6.9) と同じ結果である，Fowler と Darwin は，Stirling の公式を用いることを避け，このような方法で漸近評価を行い，実際の計算に役立たせるとともに，統計力学の一つの体系化を試みた．（下の余談参照）．

【6】[†] 例題［2］で考えた電気 2 重極モーメント N 個の系について，その合成モーメント $\boldsymbol{M} = \sum_{i=1}^{N}\boldsymbol{\mu}_i$ のある方向の成分 M_z の値を M_z と $M_z + dM_z$ の間に指定した場合，それに相当する位相体積（状態の数）を $\Omega(M_z)dM_z$ とおく．N が大きいとき，次の漸近評価が成り立つ

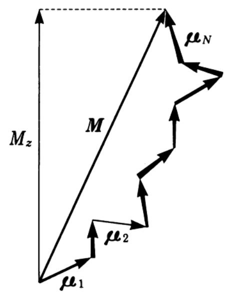
余談　エントロピーの概念は統計力学では第二義的な重要性しかもたない

これは R. H. Fowler が熱力学と統計力学との関係について述べたときの言葉である（*Phil. Mag.*［6］**45**(1923) 497 - 516)．M. Planck は熱輻射の研究で，L. Boltzmann のエントロピーと確率とを結びつける関係式 $S = k\log W$ に導かれて，作用量子 h に到達したのであったが，これはまた逆に W. Nernst の熱力学第 3 法則と結びついて，絶対エントロピーの思想に導くこととなった．Fowler は，C. Darwin とともに最も有力な計算法であると自負した鞍点法を考案し，統計力学の集大成を図ったが，絶対エントロピー概念の打倒も重要な目標であったようである．第 1 次世界大戦によってドイツ帝国は政治的経済的に打倒されたが，統計力学の分野では，Fowler がこれを遂行したといえよう．第 2 次大戦直後ドイツで出版された統計力学の本に Fowler - Darwin の方法を使うものが多いこともおもしろい．一方，英国には「Fowler は統計力学を知らなかった」と評する人がいるのである．

ことを示せ：

$$\log \Omega(M_z) \cong N[\text{const.} + \log(\sinh x/x) - \xi x]$$

ただし，$M_z/(N\mu) = \xi$，$x = L^{-1}(\xi)$（L^{-1} は Langevin 関数の逆関数）である．特に $M_z/(N\mu) \ll 1$ の範囲について $\Omega(M_z) \propto \text{const.}\exp[-3M_z^2/(2N\mu^2)]$ なる近似式を導け．



6 - 8 図

【解】 例題［2］の別解に求めた分配関数 Z は，$\mathscr{E}$ を電場の大きさ，M_z を電場方向の $\boldsymbol{M}$ の成分とすれば，

$$Z = \int \exp\{\mathscr{E} M_z/(kT)\}\,\Omega(M_z)\,dM_z \qquad (1)$$

と書かれる．なぜならば全エネルギーのうち，M_z に関する部分はポテンシャルエネルギー $-\mathscr{E} M_z$ だけであるからである．N が大きいときに式り立つ漸近評価は，$\mathscr{E}$ を独立変数とする熱力学関数 $\log Z(\mathscr{E})$ から，M_z を独立変数とする熱力学関数 $\log \Omega(M_z)$ への Legendre 変換

$$\log \Omega(M_z) = \log Z(\mathscr{E}) - M_z\mathscr{E}/(kT) \qquad (2)$$

$$\partial \log Z(\mathscr{E})/\partial\mathscr{E} = M_z/(kT) \qquad (3)$$

で与えられる．ただし，（3）から $\mathscr{E}$ を M_z の関数として解き，これを（2）の右辺に入れる．

例題［2］の別解の（8），（9），(11) に与えられたように分配関数 Z は

$$Z = \frac{\alpha^N}{N!}\left(\sinh\frac{\mu\mathscr{E}}{kT}\bigg/\frac{\mu\mathscr{E}}{kT}\right)^N \qquad (4)$$

（α は $\mathscr{E}$ によらない）なる形をもつ．（3）は例題［2］の（4）に相当して，

$$M_z/(N\mu) = L(\mathscr{E}\mu/(kT)) \qquad (5)$$

となる．一方（2）は

$$\log \Omega(M_z) = \text{const.} + N\log\left(\sinh\frac{\mu\mathscr{E}}{kT}\bigg/\frac{\mu\mathscr{E}}{kT}\right) - N\frac{M_z}{N\mu}\frac{\mathscr{E}\mu}{kT} \qquad (6)$$

と書かれる．$\mu\mathscr{E}/(kT) = x$，$M_z/(N\mu) = \xi$ とおけば（5），（6）は与えられた形である．

$\xi \ll 1$ として $L(x) \cong x/3$，$x = L^{-1}(\xi) \cong 3\xi$，

$$\frac{\sinh x}{x} = 1 + \frac{1}{6}x^2 + \cdots = 1 + \frac{3}{2}\xi^2 + \cdots$$

を用いれば，

$$\log\Omega(M_z) = \text{const.} + N\left[\log\left(1 + \frac{3}{2}\xi^2 + \cdots\right) - 3\xi^2\right] \cong \text{const.} - \frac{3}{2}N\xi^2$$

$$= \text{const.} - 3M_z^2/(2N\mu^2)$$

（注） 鞍点法による漸近評価としてきちんとやるには次のようにする．$M_z/\mu = X$，$\mathscr{E}\mu/(kT) = x$ とおくと，（1）は

$$Z(x) = \int e^{xX}\,\Omega(X)\,dX \qquad (7)$$

この逆変換は

$$\Omega(X) = \frac{1}{2\pi i}\int_{x^*-i\infty}^{x^*+i\infty} Z(x)\, e^{-xX}\, dx = \frac{1}{2\pi i}\int_{x^*-i\infty}^{x^*+i\infty} \exp\left[\log Z(x) - xX\right] dx \quad (8)$$

x^* は（7）の収束域にある実数であるが，これを $\log Z(x) - xX$ の鞍点に選ぶ．その条件は

$$\frac{\partial \log Z(x^*)}{\partial x^*} = X, \qquad \text{すなわち} \qquad L(x^*) = \frac{X}{N} \equiv \xi$$

（8）の exp の中を $\log Z(x^*) - x^*X + (1/2)(\partial^2 \log Z/\partial x^2)_{x=x^*}(x - x^*)^2 + \cdots$ とし，$x = x^* + iy$ とおき，y について $(-\infty, \infty)$ の積分をこの近似で行えば，（8）から

$$\Omega(X) \sim Z(x^*)\, e^{-x^*X}\left[2\pi \frac{\partial^2 \log Z(x^*)}{\partial x^{*2}}\right]^{-1/2}$$

が得られる．これから

$$\log \Omega = \log Z(x^*) - x^*X + o(N) = \text{const.} + N \log(\sinh x^*/x^*) - x^*X + o(N)$$

【7】† 質量 m の自由粒子 1 個についての密度行列 $\rho = \exp(-\beta\mathscr{H})$ $(\mathscr{H} = \mathbf{p}^2/(2m))$ を座標表示で求めよ．ただし，粒子の波動関数は体積 L^3 の立方体について周期的であるとし（波動関数 $\psi(x, y, z)$ は $\psi(x + L, y, z) = \psi(x, y, z)$，$(y, z$ についても同様）なる境界条件を満たす)，$L \to \infty$ の極限を計算せよ．

【解】 自由粒子について固有方程式 $\mathscr{H}\varphi_E = E\varphi_E$ は，

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\varphi_E = E\varphi_E \quad (1)$$

であるから，その解は $\varphi_E(x, y, z) = C \exp\left[i\,(k_x x + k_y y + k_z z)\right]$ なる形をもつ．境界条件を満たすために，

$$k_x L = 2\pi n_x \qquad (n_x \text{ は整数．} y,\ z \text{ についても同様}) \quad (2)$$

とおかねばならない．エネルギーは

$$E(n_x, n_y, n_z) \equiv E_{\mathbf{k}} = \frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2m} = \frac{h^2}{2mL^2}(n_x{}^2 + n_y{}^2 + n_z{}^2) \quad (3)$$

密度行列 ρ (6.41) の座標表示は定義により（ここでは ρ は規格化されていない）

$$\langle \mathbf{r}|\rho|\mathbf{r}'\rangle = \sum_E \langle \mathbf{r}|E\rangle e^{-\beta E}\langle E|\mathbf{r}'\rangle = \sum_E \varphi_E(\mathbf{r})\, e^{-\beta E}\, \varphi_E{}^*(\mathbf{r}')$$

である．ここに上の固有値，固有関数を入れると，

$$\langle \mathbf{r}|\rho|\mathbf{r}'\rangle = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty}\sum_{n_y=-\infty}^{\infty}\sum_{n_z=-\infty}^{\infty}\frac{1}{L^3}\exp\left[-\frac{\beta h^2}{2mL^2}(n_x{}^2 + n_y{}^2 + n_z{}^2) + \frac{2\pi i}{L}\{n_x(x - x') + n_y(y - y') + n_z(z - z')\}\right] \quad (4)$$

となる．$1/L^3$ は波動関数を体積 L^3 について規格化するための係数である．（4）は x，y，z のおのおのについて分解され，

$$\langle \mathbf{r}|\rho|\mathbf{r}'\rangle = \langle x|\rho_x|x'\rangle\langle y|\rho_y|y'\rangle\langle z|\rho_z|z'\rangle \quad (5)$$

と書かれる．ここに

$$\langle x|\rho_x|x'\rangle = \sum_{n_x=-\infty}^{\infty}\frac{1}{L}\exp\left[-\frac{\beta h^2}{2mL^2}n_x{}^2 + \frac{2\pi i}{L}n_x(x - x')\right] \quad (6)$$

$L \to \infty$ の極限をとれば，

$$\sum_{n_x=-\infty}^{\infty}\frac{1}{L} \rightarrow \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}dk_x \qquad \left(k_x=\frac{2\pi}{L}n_x\right) \tag{7}$$

という置き換えができるから，（６）は

$$\langle x|\rho_x|x'\rangle = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}dk_x \exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}k_x{}^2 + ik_x(x-x')\right]$$
$$= \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{1/2}\exp\left\{-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(x-x')^2\right\} \tag{8}$$

y，z についても同様であるから，（４）は

$$\langle \boldsymbol{r}|\rho|\boldsymbol{r}'\rangle = \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}')^2\right] \tag{9}$$

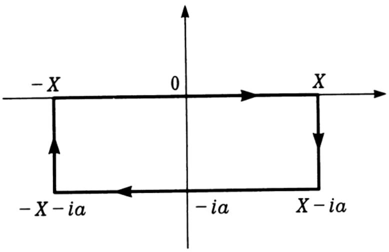
（注）（８）の積分には

$$\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{a}{2}x^2+ixy\right]dx = \int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{a}{2}\left(x-\frac{iy}{a}\right)^2-\frac{y^2}{2a}\right]dx$$
$$= \sqrt{\frac{2\pi}{a}}\,e^{-y^2/(2a)} \tag{10}$$

を用いる．

$$\int_{-\infty}^{\infty}e^{-(a/2)x^2}dx = \int_{-\infty}^{\infty}e^{-(a/2)(x-i\alpha)^2}dx$$
$$= \sqrt{2\pi/a} \tag{11}$$

は $e^{-(a/2)z^2}$ を6-9図のように積分して（その値は０），$X\to\infty$ とすれば $-X-i\alpha\to -X$，$X-i\alpha\to X$ の部分が消えることから証明される．



6-9 図

演　習　問　題

〔A〕

【1】 カノニカル分布におけるエネルギーのゆらぎは次式で与えられることを示せ：

$$\overline{(E-\overline{E})^2} = kT^2C_V$$

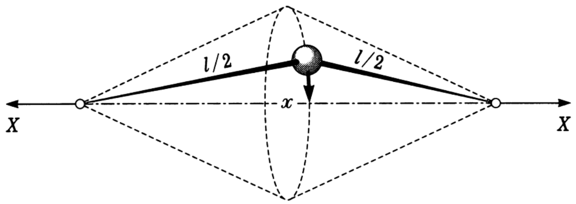
T は絶対温度，C_V は定積熱容量である．同じように次式を証明せよ：

$$\overline{(E-\overline{E})^3} = k^2\left\{T^4\left(\frac{\partial C_V}{\partial T}\right)_V + 2T^3C_V\right\}$$

特に N 個の単原子分子（内部構造は考えない）から成る理想気体に対しては，上式は次のようになることを示せ：

$$\frac{\overline{(E-\overline{E})^2}}{\overline{E}^2} = \frac{2}{3N}, \qquad \frac{\overline{(E-\overline{E})^3}}{\overline{E}^3} = \frac{8}{9N^2}$$

【2】 図のように中央に質量 m のおもりをつけた長さ l の糸がある．このおもりは糸の両端を結ぶ軸の周りに回転している．この系が温度 T の外界に接しているとき，糸の両端にはたらく張力 X と両端間の距離 x との関係を求めよ．



【3】 質量 m の粒子 N 個より成る理想気体（古典統計にしたがうとする）が，一様な重力場の中に立てられた無限に高い筒型の容器に入れられ，熱平衡状態にある．この系について古典的分配関数，Helmholtz の自由エネルギー，平均エネルギーおよび熱容量を求めよ（第 1 章問題［15］参照）．

【4】 一定の角速度 ω で中心軸の周りに回転する半径 R，長さ L の円筒がある．その内部につめられた理想気体の密度分布を求めよ．ただし重力場の影響は考えない．また気体は絶対温度 T で熱平衡に達し，古典的に取扱えるものとする．（ヒント： 回転系での運動を記述するハミルトニアンは $\mathscr{H}^* = \mathscr{H} - \omega L$ である．$\mathscr{H}$ は静止系でのハミルトニアン，L は角運動量である．$\mathscr{H}^*$ についてのカノニカル分布を考えよ．）

【5】 特殊相対論では，光速度を c とするとき，質量 m の質点の運動量の成分は

$$p_i = mv_i/\sqrt{1-(v/c)^2} \qquad (i = x, y, z)$$

エネルギーは

$$\varepsilon = mc^2/\sqrt{1-(v/c)^2}$$

で与えられる．ただし $v = \sqrt{v_x{}^2 + v_y{}^2 + v_z{}^2}$ は質点の速さ，v_x, v_y, v_z は質点の速度成分である．Maxwell - Boltzmann 分布によれば次式が成り立つことを示せ：

$$\overline{\frac{1}{2}mv_i{}^2\Big/\sqrt{1-\left(\frac{v}{c}\right)^2}} = \frac{1}{2}kT$$

（ヒント： ε を運動量で表し，例題［1］を応用せよ．）

【6】 自由度 $3N$ の体系がある．その状態を指定する一般化座標を $q_1, q_2, \cdots, q_{3N}$ とし，座標 q_j に対応する力を X_j（体系のハミルトニアンを $\mathscr{H}$ とすると，$X_j = -\partial\mathscr{H}/\partial q_j$）とすると，

$$\overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j X_j} = -3NkT$$

となることを示せ．これを**ビリアル定理**とよぶ．T は体系の絶対温度である．

特に分子間の相互作用のポテンシャルエネルギー $U(q_1, q_2, \cdots, q_{3N})$ をもつ N 個の分子より成る気体が体積 V の容器に閉じ込められているときには，気体が容器の壁におよぼす圧力 p

を使うと，ビリアル定理は次の形に書けることを示せ：

$$pV = NkT - \frac{1}{3}\overline{\sum_{j=1}^{3N} q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}}$$

ただし，$q_1, q_2, \cdots, q_{3N}$ は N 個の分子の位置を指定する直角座標の成分とする．

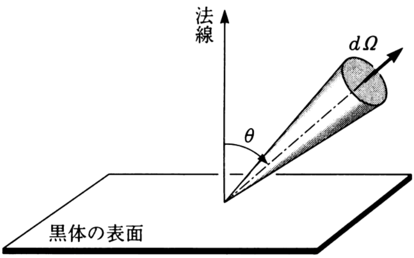
【7】 体積 V の真空の箱が温度 T の熱浴に接している．この中に存在する熱輻射のためにこの壁にはたらく圧力 p は，熱輻射エネルギー密度 u の 1/3 に等しいことを示せ．

【8】 真空中にある 1 cm 立方の黒体を 500 K, 800 K, 1000 K に保つには，それぞれ何 watt のエネルギーを供給しなければならないか．ただし真空を囲む壁は 300 K の黒体とする．

(注) 黒体 (完全黒体) とは入射する輻射をすべて吸収する物体で，その表面の単位面積から単位時間当りに，表面の法線と角 θ をなす方向の立体角要素 $d\Omega$ 内に放射されるエネルギーは

$$J(\omega, T, \theta)\, d\omega\, d\Omega = c\cdot u(\omega, T)\, d\omega\cdot\cos\theta \frac{d\Omega}{4\pi}$$

で与えられる．ただし c は光速度，T は黒体の絶対温度，$u(\omega, T)$ は例題 [4] の解に定義されたエネルギー密度である．



【9】 磁場 H の方向に値 $g\mu_B m$ (m = 磁気量子数 $= J, J-1, J-2, \cdots, -J+1, -J$) だけをもちうる磁気モーメントがある．単位体積中に，このような磁気モーメント n 個を含む物体の磁化 M を求めよ．特に磁場が弱い場合，あるいは温度が高い場合 ($g\mu_B JH \ll kT$) の磁化率 χ を計算せよ．また $J = 1/2$ のとき，および $J \to \infty, \mu_B \to 0, g\mu_B J \to \mu_0$ のときはどうか．ただし磁気モーメント間の相互作用は無視してよいものとする．

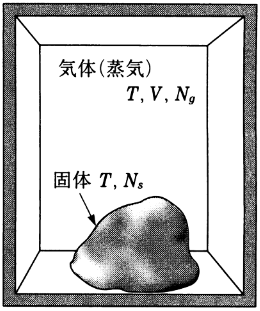
【10】 ある表面に N_0 個の吸着中心があり，いま $N (\leqq N_0)$ 個の気体分子が吸着されている．この分子の化学ポテンシャル μ は次式で与えられることを示せ：

$$\mu = kT\left\{\log\frac{N}{N_0 - N} - \log a(T)\right\}$$

ただし，吸着分子間の相互作用は無視できるものとする．$a(T)$ は吸着状態の分子 1 個の分配関数である．

【11】 体積 V の密閉容器内で同種原子から成る固体と気体 (固体の蒸気) とが平衡している．そのときの絶対温度を T とする．固体をつくる原子数が N_s であるときの固体の分配関数は $Z_s(T, N_s) = \{z_s(T)\}^{N_s}$ の形に与えられるものとし，気体は分子 N_g 個より成る理想気体と見なしてよいものとするならば，平衡条件は $N_s \gg 1, N_g \gg 1$ なるとき近似的に次式で与えられることを示せ：

$$N_g = \frac{z_g(T, V)}{z_s(T)}$$

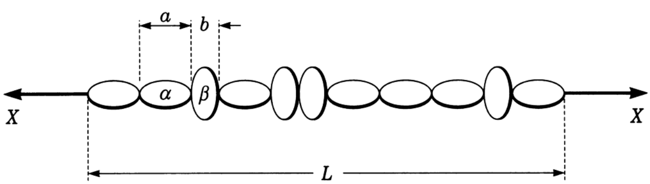


ただし，$z_g(T, V)$ は気体分子の分配関数であり，また固体が占める体積は V に比べて無視できるものとする．

Helmholtz の自由エネルギーを N_g の関数として図示し，上の平衡が可能である条件を議論せよ．

【12】 単原子分子から成る固体とその蒸気の平衡を考える．固体をバラバラの原子に引離すためには 1 原子当り ϕ だけの仕事がいるものとする．簡単のため，固体内の原子の振動には Einstein モデルをとり，各原子をその平衡点の付近に振動数 ω をもって独立に振動する 3 次元調和振動子と見なす．蒸気圧は温度の関数としてどんな形になるか．

【13】 N 個の単量体が直線上に配列した鎖状分子がある．各単量体はそれぞれ α, β なる二つの状態を互いに



独立にとりうるものとする．状態 α では長さ a，エネルギー E_α をもち，状態 β では長さ b，エネルギー E_β をもつとする．張力一定のカノニカル集団を用い，この鎖状分子の長さ L と分子の両端にかけられた張力 X との関係を導け．

【14】 カノニカル集団の分配関数 $Z(N, V, T)$ は次の関係を満たすことを示せ：

$$N\left(\frac{\partial \log Z}{\partial N}\right)_{V,T} + V\left(\frac{\partial \log Z}{\partial V}\right)_{N,T} = \log Z$$

ただし，簡単のために，系は 1 成分系で粒子 N 個を含み，外部変数は体積 V だけであるとした．T は絶対温度である．

【15】 二つの相 I，II のそれぞれにおける大分配関数が $\Xi_{\rm I}(\lambda_{\rm A}, \lambda_{\rm B}, \cdots, T, V_{\rm I})$，$\Xi_{\rm II}(\lambda_{\rm A}, \lambda_{\rm B}, \cdots, T, V_{\rm II})$ で与えられるとする．この 2 相の間に粒子 A，B，… の交換が可能であり，両者が平衡にある場合には，相 I，II のそれぞれに存在する粒子数 $N_{\rm A}', N_{\rm A}'', N_{\rm B}', N_{\rm B}'', \cdots$ は

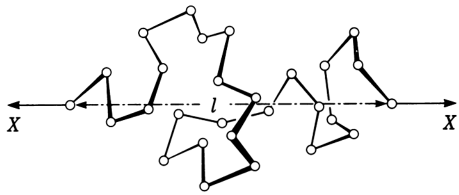
$$N_{\rm A}' : N_{\rm A}'' = \frac{\partial \log \Xi_{\rm I}}{\partial \lambda_{\rm A}} : \frac{\partial \log \Xi_{\rm II}}{\partial \lambda_{\rm A}}, \qquad N_{\rm A}' + N_{\rm A}'' = N_{\rm A} \quad (\text{粒子 A の総数})$$

などの条件によって定まることを示せ．

〔**B**〕

【16】 ポテンシャル $V(q) = cq^2 - gq^3 - fq^4$ をもつ1次元古典非調和振動子からの熱容量への寄与を求めよ．また振動子の座標 q の平均値の絶対温度 T への依存性を定めよ．ただし c, g, f は正の定数で，$g \ll c^{3/2}/\sqrt{kT}$, $f \ll c^2/kT$ としてよい．

【17】 右図のようにそれぞれ長さ a をもつ N 個の要素がつぎつぎにつながってできた鎖状分子がある．各要素のつなぎ目は全く自由な回転を許すようになっているとし，この3次元的な鎖状分子の両端にはたらく張力 X と両端間の距離 l との関係を導け．

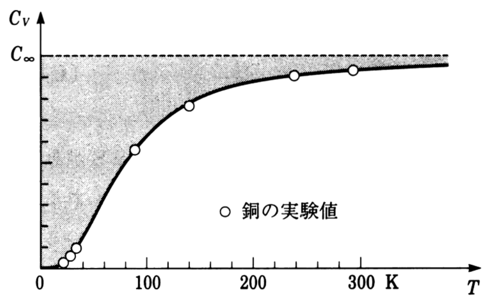


(ただし，振動その他の運動エネルギーは分子の形状に関係しないと仮定して，考えないことにする．)

【18】 屈折率 n が光の振動数 ν に依存する分散性媒質中の熱輻射に対する Planck の法則を導け．

【19】 ある固体の中に分散式（振動数 ω と波数 q との関係式）が $\omega = Aq^n$ であるような波動が存在する．温度が高くなると，その波動が熱運動として励起されるから，そのための比熱がある．この比熱は低温度では $T^{3/n}$ に比例することを示せ．（ヒント： 固体の Debye 比熱，あるいは熱輻射の例にならって考えよ．）

【20】 右図は固体の定積熱容量 C_V と温度 T との関係を描いたもので，C_∞ は高温における古典値 (Dulong - Petit の法則でいう値) である．図の熱容量曲線の上側のアミ点部分の面積は零点エネルギーに等しいことを示せ．



【21】 例題［3］で議論した3次元の Debye 模型にならって，1次元および2次元の結晶の熱容量を議論せよ．

【22】 ある固体が体積 V をもつとき，原子間結合のポテンシャルエネルギー（すべての原子が平衡点に静止しているときのエネルギー）を $\Phi(V)$，各原子が平衡点の付近で行う振動の基準振動数を $\nu_j(V)$ $(j = 1, 2, \cdots, 3N - 6$；$N$ は固体を構成する原子数）とおく．体積 V の

変化に対するこれら基準振動数の変化は，どの基準振動についても共通の定数 $\gamma\,(>0)$ をもって，

$$\frac{\partial \log \nu_j}{\partial \log V} = -\gamma \qquad (j = 1, 2, \cdots, 3N-6)$$

と表されるものと仮定すれば（Grüneisen の仮定），この固体の圧力が

$$p = -\frac{d\Phi}{dV} + \gamma \frac{U}{V}$$

で与えられることを示し，この第 1 項と第 2 項の物理的意味を説明せよ．（この状態方程式は **Mie - Grüneisen の式**とよばれている．U は内部エネルギーの原子振動による部分である．）

さらに

$$\Phi(V) = \frac{1}{2}\frac{(V - V_0)^2}{\kappa_0 V_0} \qquad (\kappa_0,\ V_0 \text{ は定数})$$

とおき，普通 γ は 1 から 3 の程度であること，および $\kappa_0 C_V T/V_0 \ll 1$（C_V は定積熱容量，T は絶対温度）であることを考慮し，一定圧力 $p=0$ におけるこの固体の熱膨張を考察せよ．

【23】 古典的理想気体の分配関数の表式を用い，変換 (6.6) によって状態密度 $\Omega(E)$ を求めよ．ただし，簡単のために気体分子は 1 種類とし，その内部自由度は考えなくてよいものとする．

【24】 振動数 ω をもつ古典的調和振動子 N 個 ($N \gg 1$) から成る系の状態密度 $\Omega(E)$ を逆変換公式 (6.6) によって求め，またその漸近形を鞍点法によって定めよ．これにより Stirling の公式を導け．

【25】 中心間の距離 R で二つの剛体双極子が熱平衡にある．双極子間にはたらく平均の力を求めよ．ただし，高温のときを調べよ．

〔C〕

【26】 熱源 R とそれに接触している系 S がある．適当な仕組み W（熱源に対する仕事源）により，R から S にエネルギー E が与えられるごとに，W から R にエネルギー nE（n は正または負の定数）が供給されるようになっている．このような特殊な熱源をもつ体系に対するカノニカル分布は

$$\rho(E) \propto \exp\{-\beta(1-n)E\}$$

の形をもつことを示せ．

【27】 古典力学，古典統計にしたがう体系では磁化率は厳密にゼロであることを証明せよ (Bohr - van Leeuwen の定理)．（ヒント： 磁場を導くベクトルポテンシャルを $\boldsymbol{A}$ とすると，磁場がある場合の荷電粒子系のハミルトニアンは

$$\mathscr{H} = \sum_{j=1}^{N} \frac{1}{2m_j} \left\{ \boldsymbol{p}_j + \frac{e_j}{c} \boldsymbol{A}(\boldsymbol{r}_j) \right\}^2 + U(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$$

と書かれる．)

【28】 N 個の粒子が一直線上に並んでいる．粒子は互いに相対距離だけの関数であるポテンシャルで表される相互作用をもつとする．この系を古典的に取扱い，直接に相隣る粒子の相互作用だけを考えることにすれば，圧力 p と体積 (両端の粒子の間隔 L) との関係は単調な一価関数で表され，相転移に相当する特異な現象は起こらないことを証明せよ．ただし直線上で粒子の配列順序の交換は起こらないものとする．

【29】 磁場 $\boldsymbol{H}$ の中の電子のハミルトニアンを $\mathscr{H} = -\mu_B \boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{H}$ とする．$\boldsymbol{\sigma}$ は Pauli のスピン演算子，μ_B は Bohr 磁子である．z 軸を磁場の方向にとるとき，

(i) σ_z を対角化する表示での密度行列，

(ii) σ_x を対角化する表示での密度行列，

(iii) 上の二つの表示での σ_z の平均値

を求めよ．

【30】 1 次元調和振動子の密度行列 $\rho = \exp(-\beta\mathscr{H})$, $\mathscr{H} = p^2/(2m) + m\omega^2 q^2/2$ の行列要素を q 表示で求めよ．特に $\hbar\omega/(kT) = \beta\hbar\omega \ll 1$ の極限ではどのような形になるか．(ヒント： 固有値 $E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$ に属する固有関数 $\psi_n(q)$ は

$$\psi_n(q) = \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/4} \frac{H_n(\xi)}{\sqrt{2^n n!}} e^{-\xi^2/2}, \qquad \xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}}\, q$$

なる形をもつ．Hermite 多項式 $H_n(\xi)$ は

$$H_n(\xi) = (-1)^n e^{\xi^2} \left(\frac{d}{d\xi}\right)^n e^{-\xi^2} = \frac{e^{\xi^2}}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} (-2iu)^n e^{-u^2+2i\xi u}\, du$$

で定義される．この最後の形の積分表示を用いよ．)

【31】 前問に得られた 1 次元調和振動子の密度行列の q 表示を用い，$\overline{q^2}$ および $\overline{p^2}$ を求めよ．

【32】 ハミルトニアン $\mathscr{H}(p, q)$ に対する (規格化されていない) 密度行列 $\exp(-\beta\mathscr{H})$ の q 表示は

$$\langle q' | e^{-\beta H} | q'' \rangle = \exp\left[-\beta\mathscr{H}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q'},\, q'\right) \right] \delta(q' - q'')$$

で与えられることを示せ．ここに $\mathscr{H}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q'},\, q'\right)$ は $\mathscr{H}$ の q 表示であり，$\delta(q' - q'')$ は Dirac のデルタ関数である．

自由粒子 $\mathscr{H} = p^2/(2m)$ について，これを適用して密度行列の q 表示を求めよ．

【33】 ハミルトニアンが $\mathscr{H}=\sum \frac{\boldsymbol{p}_i{}^2}{2m}+V(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$ で与えられる N 個の粒子の系がある．これらの粒子は区別されるものとし，これに対する密度行列 $\exp(-\beta\mathscr{H})$ の $\boldsymbol{r}$ 表示，$\langle \boldsymbol{r}_1',\cdots,\boldsymbol{r}_N'|e^{-\beta\mathscr{H}}|\boldsymbol{r}_1'',\cdots,\boldsymbol{r}_N''\rangle$ をつくり，$\hbar\to 0$ の極限においては，分配関数 $\mathrm{Tr}(\exp(-\beta\mathscr{H}))$ が

$$Z_{\mathrm{cl}}=\frac{1}{h^{3N}}\int\cdots\int \exp[-\beta\mathscr{H}(\boldsymbol{p}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_1,\cdots)]\,d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{r}_1\cdots$$

なる古典的分配関数に一致することを示せ．（ヒント： 問題［32］の結果を用いよ．）

問 題 解 答

【1】 分配関数 Z の定義 (6.1) から

$$\bar{E}=\frac{1}{Z}\int e^{-\beta E}\,E\,\Omega(E)\,dE=-\frac{Z'}{Z}$$

$$=-\frac{\partial}{\partial\beta}\log Z\qquad\left(Z'=\frac{\partial Z}{\partial\beta},\ \beta=\frac{1}{kT}\right)\tag{1}$$

両辺を β で微分すると，順次，

$$\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta}=-\frac{\partial^2}{\partial\beta^2}\log Z=-\frac{Z''}{Z}+\left(\frac{Z'}{Z}\right)^2=-\overline{E^2}+\bar{E}^2=-\overline{(E-\bar{E})^2}\tag{2}$$

$$\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\beta^2}=-\frac{Z'''}{Z}+3\frac{Z''}{Z}\frac{Z'}{Z}-2\left(\frac{Z'}{Z}\right)^3=\overline{E^3}-3\overline{E^2}\bar{E}+2\bar{E}^3=\overline{(E-\bar{E})^3}\tag{3}$$

が得られる．一方，

$$\frac{\partial\bar{E}}{\partial\beta}=-kT^2\frac{\partial\bar{E}}{\partial T}=-kT^2C_V$$

$$\frac{\partial^2\bar{E}}{\partial\beta^2}=-kT^2\frac{\partial}{\partial T}(-kT^2C_V)=k^2\left(T^4\frac{\partial C_V}{\partial T}+2T^3C_V\right)$$

であるから，ただちに与えられた等式が導かれる．特に N 個の単原子分子理想気体では，

$$\bar{E}=\frac{3}{2}NkT,\qquad C_V=\frac{3}{2}Nk$$

であるから，

$$\overline{(E-\bar{E})^2}/\bar{E}^2=kT^2C_V/\bar{E}^2=2/(3N)$$

$$\overline{(E-\bar{E})^3}/\bar{E}^3=2k^2T^3C_V/\bar{E}^3=8/(9N^2)$$

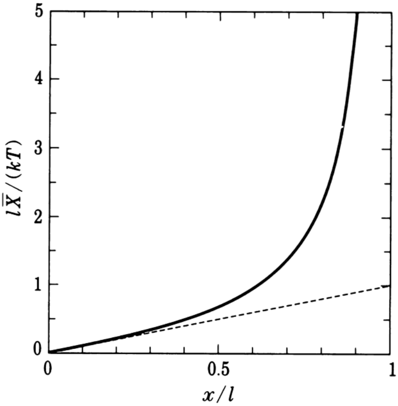
【2】 糸の両端が距離 x に固定されると，おもりの位置は両端を結ぶ軸の周りの回転角 φ によって定まる．おもりの軸からの距離は $r=\sqrt{l^2-x^2}/2$, φ に対応する正準運動量は $p_\varphi=mr^2\,d\varphi/dt$ となるが，角速度 $\omega=d\varphi/dt$ でおもりが回転すると，それにはたらく遠心力 $mr\omega^2$ とつり合わせるために，糸の両端に

$$X=\frac{mr\omega^2}{4r/x}=\frac{xp_\varphi{}^2}{4mr^4}$$

$$=\frac{2x}{l^2-x^2}\frac{p_\varphi{}^2}{2mr^2}\tag{1}$$

なる張力を加えなければならない．mr^2 は慣性モーメントであるから $p_\varphi^2/(2mr^2)$ は運動エネルギーで，エネルギーの等分配則（例題［1］参照）によって，その平均値は $kT/2$ となる．したがって糸の両端にかけるべき張力の平均値は（1）から次式で与えられる：

$$\overline{X} = \frac{x}{l^2 - x^2} kT \qquad (2)$$



［**別解**］　この系のハミルトニアン $\mathscr{H}$ は，$\mathscr{H} = p_\varphi^2/(2mr^2) = 2p_\varphi^2/[m(l^2 - x^2)]$ であるから，分配関数 $Z = \iint e^{-\mathscr{H}/kT} d\varphi\, dp_\varphi/h$ を求めると，x に関係した部分は $Z \propto (l^2 - x^2)^{1/2}$ となる．$\overline{X} = -kT\,\partial \log Z/\partial x$ から（2）がすぐに出る．

【3】　容器の軸を z 軸にとると，z は粒子の高度座標を測るから，重力の加速度を g として，粒子1個のハミルトニアン（の並進運動に関係する部分）は次の形に書ける：

$$\varepsilon_{\text{trans}} = \frac{p_x^2 + p_y^2 + p_z^2}{2m} + mgz \qquad (1)$$

p_x, p_y, p_z は粒子の座標 x, y, z に正準共役な運動量である．粒子1個の分配関数は，容器の底を $z = 0$ に選んで，

$$Z_{\text{trans}} = \frac{1}{h^3} \iint_\sigma dx\, dy \int_0^\infty dz \iiint_{-\infty}^{\infty} dp_x\, dp_y\, dp_z\, e^{-\varepsilon_{\text{trans}}/(kT)}$$

$$= \frac{\sigma}{h^3} \int_0^\infty e^{-zmg/(kT)} dz \cdot (2\pi mkT)^{3/2} = \sigma \frac{kT}{mg} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \qquad (2)$$

（σ = 容器の断面積）．ゆえに粒子 N 個についての分配関数，Helmholtz 自由エネルギーは

$$Z = \frac{1}{N!} (Z_{\text{trans}})^N = \frac{1}{N!} \left(\sigma \frac{kT}{mg} \right)^N \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \qquad (3)$$

$$F = -kT \log Z = -NkT \log \left[\frac{\sigma kTe}{Nmg} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \right] \qquad (4)$$

（これは重力がない場合の底面積 σ，高さ $kT/(mg)$ の容器につめられた理想気体の自由エネルギーに等しい）．エネルギー E，熱容量 C は

$$E = kT^2 \frac{\partial \log Z}{\partial T} = \frac{5}{2} NkT, \qquad C = \frac{5}{2} Nk$$

これが単原子分子理想気体の定積熱容量 $C_V = (3/2)Nk$ よりも大きいのは，温度が高まると高いところにある分子が増し，位置エネルギーが増すからである．

【4】　気体は角速度 ω の回転座標系から見るとき熱平衡状態にある．簡単のために気体分子の内部構造は考えないことにし，気体分子の重心座標を回転座標系で (x_j, y_j, z_j)，対応する正準運動量を (p_{xj}, p_{yj}, p_{zj}) と書けば，回転座標系でのハミルトニアンは

$$\mathscr{H} = \sum_{j=1}^{N} \left\{ \frac{p_{xj}{}^2 + p_{yj}{}^2 + p_{zj}{}^2}{2m} + \phi(x_j, y_j, z_j) \right\} - \omega \sum_{j=1}^{N} (x_j p_{yj} - y_j p_{xj}) \qquad (1)$$

である．N は分子の総数，m は分子の質量で，ϕ は容器の壁のポテンシャルである：

$$\phi(x, y, z) = \begin{cases} 0 & (x^2 + y^2 \leqq R^2,\quad 0 \leqq z \leqq L) \\ +\infty & \text{上以外の場合} \end{cases} \qquad (2)$$

z 軸は円筒の中心軸の方向にとってある．(1) の右辺第 2 項の和は気体の全角運動量の z 成分である．点 (x, y, z)，または円筒座標で (r, φ, z)，における気体の密度は

$$\begin{aligned}\rho(x, y, z) &= m \sum_{j=1}^{N} \delta(x - x_j)\,\delta(y - y_j)\,\delta(z - z_j) \\ &= m \sum_{j=1}^{N} \delta(r - r_j)\,\delta(\varphi - \varphi_j)\,\frac{1}{r}\,\delta(z - z_j) \end{aligned} \qquad (3)$$

で与えられる．ここに δ は Dirac のデルタ関数である．ハミルトニアン (1) を使ったカノニカル分布 (5.70 a) によって (3) を平均すれば，求める密度分布が得られる．

まず分配関数 (5.71 a) を計算すると，

$$\begin{aligned} Z &= \frac{1}{N!\,h^3} \prod_{j=1}^{N} \int_0^L dz_j \int_0^R r_j\,dr_j \int_0^{2\pi} d\varphi_j \iiint_{-\infty}^{\infty} dp_{xj}\,dp_{yj}\,dp_{zj} \\ &\qquad \times \exp\left\{ -\frac{p_{xj}{}^2 + p_{yj}{}^2 + p_{zj}{}^2}{2mkT} + \frac{\omega}{kT}(x_j p_{yj} - y_j p_{xj}) \right\} \\ &= \frac{1}{N!} \left[\int_0^L dz \int_0^R r\,dr \int_0^{2\pi} d\varphi \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT} \right) \right]^N \\ &= \frac{1}{N!} \left[\pi R^2 L \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2} \frac{2kT}{m\omega^2 R^2} \left\{ \exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right) - 1 \right\} \right]^N \end{aligned} \qquad (4)$$

(3) の平均値を求める計算でも，運動量の積分は上と同じであるから，

$$\begin{aligned} \bar{\rho} &= \frac{1}{ZN!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} \prod_{j=1}^{N} \int_0^L dz_j \int_0^R r_j\,dr_j \int_0^{2\pi} d\varphi_j \exp\left(\frac{m\omega^2 r_j{}^2}{2kT} \right) \\ &\qquad \times \left\{ \sum_{i=1}^{N} m\,\frac{\delta(r - r_i)}{r_i}\,\delta(\varphi - \varphi_i)\,\delta(z - z_i) \right\} \\ &= \frac{1}{ZN!} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3N/2} Nm \exp\left(\frac{m\omega^2 r^2}{2kT} \right) \left[\pi R^2 L\,\frac{2kT}{m\omega^2 R^2} \left\{ \exp\left(\frac{m\omega^2 R^2}{2kT} - 1 \right) \right\} \right]^{N-1} \end{aligned} \qquad (5)$$

ただし (r, φ, z) が円筒外にあると $\bar{\rho} = 0$ となる．(5) に (4) を代入すると次式を得る：

$$\overline{\rho(x, y, z)} = \frac{Nm}{\pi R^2 L} \frac{\exp\left\{ \dfrac{m\omega^2}{2kT}(x^2 + y^2) \right\}}{\dfrac{2kT}{m\omega^2 R^2} \left\{ \exp\left(\dfrac{m\omega^2 R^2}{2kT} \right) - 1 \right\}} \qquad (x^2 + y^2 \leqq R^2,\quad 0 \leqq z \leqq L) \qquad (6)$$

(注)　(4)，(6) に現れる $-(m\omega^2/2)(x^2 + y^2)$ は円心力のポテンシャルであることに注意されたい．また古典的取扱いでは Coriolis の力は統計的性質には効かない．

【5】　これは例題 [1] の応用である．ε を運動量の関数として書き直すと，

$$\varepsilon = c\sqrt{p_x{}^2 + p_y{}^2 + p_z{}^2 + (mc)^2} \qquad (1)$$

したがって $\partial\varepsilon/\partial p_i = c^2 p_i/\varepsilon$ となるから，例題 [1] (i) によれば，$\mathscr{H}$ の代りに ε として，

$$\overline{p_i \frac{\partial \varepsilon}{\partial p_j}} = \overline{\frac{c^2 p_i p_j}{\varepsilon}} = \delta_{ij} kT \tag{2}$$

を得る．p_i および ε を v_i で表せば，

$$\overline{m v_i v_j / \sqrt{1-(v/c)^2}} = \delta_{ij} kT \tag{3}$$

$i=j$ のときが求める式である．

【6】 例題［1］に証明されている式

$$\overline{q_i \frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_j}} = kT\,\delta_{ij}, \qquad X_j = -\frac{\partial \mathscr{H}}{\partial q_j}$$

によって明らかに

$$\sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j X_j} = -3NkT \tag{1}$$

部分積分で積分された項が消えることは満たされているとする．

後半を示すには力 X_j が分子間の相互作用のポテンシャル U からくる部分と，容器の壁を表すポテンシャルに由来する部分とから成ることに注意する．後者を F_j と書くと，

$$X_j = -\frac{\partial U}{\partial q_j} + F_j \tag{2}$$

F_j は壁が分子におよぼす力の q_j 方向の成分であり，座標 q_j をもつ分子が壁の所に来たときにだけはたらく．記号を変えて，$q_1, q_2, \cdots, q_{3N}$ の代りに，N 個の位置ベクトル $\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N$ を用い，対応する $F_1, F_2, \cdots, F_{3N}$ を $\boldsymbol{F}_1, \boldsymbol{F}_2, \cdots, \boldsymbol{F}_N$ と書くと，

$$\overline{\sum_{j=1}^{3N} q_i F_j} = \overline{\sum_{s=1}^{N} \boldsymbol{r}_s \cdot \boldsymbol{F}_s} \tag{3}$$

$\boldsymbol{r}_s$ が壁の上にあるとき，$-\boldsymbol{F}_s$ は分子 s が壁におよぼす力である．これらをすべて集めたものが平均して，気体が壁におよぼす圧力 p を生ずるのであるから，

$$\overline{\sum_{s=1}^{N} \boldsymbol{r}_s \cdot \boldsymbol{F}_s} = \iint \boldsymbol{r} \cdot (-p\boldsymbol{n})\, df = -p \iiint \operatorname{div} \boldsymbol{r}\, dV = -3pV \tag{4}$$

と書いてよい（第5章 例題［1］の別解 参照）．したがって，(2) から (3) を用いて

$$\sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j X_j} = \sum_{s=1}^{N} \overline{\boldsymbol{r}_s \cdot \boldsymbol{F}_s} - \sum_{j=1}^{3N} \overline{q_j \frac{\partial U}{\partial q_j}}$$

これに (1)，(4) を代入すればよい．

［**別解**］ 第9章 問題［12］のヒントおよび解を見よ．

【7】 体積 V の箱の中に存在する電磁波定常振動のモードの数は，角振動数 ω と $\omega + d\omega$ の間には，例題［4］の解の (1) により，

$$V\, g(\omega)\, d\omega = \frac{\omega^2 V}{\pi^2 c^3}\, d\omega$$

だけある．全体の自由エネルギー $F(V,T)$ は分配関数を Z とすると，例題［3］の解の (3) と同様

$$F(V,T) = -kT \log Z = kT \int_0^\infty \frac{V\omega^2}{\pi^2 c^3}\, d\omega \cdot \log\left(2 \sinh \frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$

これから

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = -kT\int_0^\infty \frac{\omega^2\,d\omega}{\pi^2 c^3}\log\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)$$

を得るが，部分積分により，

$$p = -kT\frac{\omega^3}{3\pi^2 c^3}\log\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\Bigg|_0^\infty + kT\int_0^\infty \frac{\omega^3\,d\omega}{3\pi^2 c^3}\cdot\frac{\hbar}{2kT}\coth\frac{\hbar\omega}{2kT}$$

$$= \frac{1}{3}\int_0^\infty \frac{\omega^2\,d\omega}{\pi^2 c^3}\left\{\frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)}-1}\right\} = \frac{1}{3}\int_0^\infty \frac{\omega^2\,d\omega}{\pi^2 c^3}\varepsilon(\omega, T) = \frac{1}{3}u$$

余談　負の温度

温度というものは正でなければならない，というのはどうしてであろうか．T を負とするとカノニカル分布も $E \to +\infty$ で無限大になって変なことになる．実際の物理的な体系は正の温度をもつようにつくられていて，熱力学もその事実の上にできているのである．統計力学そのものの論理的な組立は一般的であるが，それが熱力学を与えるためには§5.6でいったような**正常な系**に限ることが必要である．

頭の中では正常でない系を考えることもできる．第5章の例題［4］，問題［35］で扱ったスピン系の問題のように，エネルギー E が上に限界をもつ場合がそうである．しかし，実際の物質は粒子から成り，並進運動の運動エネルギー，あるいは振動のエネルギーをもっているので，E には**上の限界はない**一方，**下の限界はある**．たとえば水素原子の中の電子は $-e^2/r$ というポテンシャルをうけるが，$r=0$ に落着くことはできない．それは量子力学の不確定性原理 $\Delta p\,\Delta x \gtrsim h$ によって，そうなると Δp が ∞ になり，したがって運動エネルギーが ∞ になるからである．一般にこのような量子力学的効果によって E に下の限界がある，というのは粒子の間の相互作用の性質によることであるが，自然にはこの主張を崩すような変な性質の相互作用はないようである．自然が熱力学の法則にしたがうということの根底には，こういった物質の構造と，量子力学的な本性というものがひそんでいるのである．

このようなしだいで，負の温度というものは，少なくとも真の熱平衡の状態としては存在しないが，過渡的な現象としてはそれを作り出すことができる．磁気モーメントをもつスピン系に磁場をかけて，磁場の向きにスピンをそろえておき，さて急に磁場を逆転させたらどうなるであろうか．スピンは新しい磁場についてはエネルギーの高い向きにあるスピンの方が反対向きのスピンよりも数が多い．これは温度が負ということである．このとき，スピン以外の自由度は，普通通りの正の温度をもっている．それらの自由度との交渉がなければ，負の温度が保持されるが，実際にはその交渉のために，新しい平衡に向って進み，遂にスピン系も正の温度になる．温度はむしろ $1/T$ で測るのが都合がよい．こうすると負の温度は正の高温に続くことになる．

Purcell と Pound（Phys. Rev. **81**, 279 (1951)；そのほか N.F. Ramsey：Phys. Rev. **103**, 20 (1956) を参照）は LiF の原子核のスピンについて上にいったような意味での負の温度状態を作る実験を行っている．このほかにも，負の温度という概念は近頃よく用いられるようになってきた．

ここに $\varepsilon(\omega, T)$ は振動数 ω の1個の振動子の平均エネルギーであるから，u は単位体積当りの全輻射エネルギーである．

［**別解**］ $p = -(\partial U/\partial V)_S$ を用いれば簡単である（第5章 問題［12］）．電磁波の振動数と波数との関係は $\omega = cq$ であるが，定まったモード $(q_x, q_y, q_z) = (\pi/L)(n_x, n_y, n_z)$（$n_x, n_y, n_z$ は整数）について q は L^{-1} に比例する．断熱的に V を変えるとき，それぞれのモードの振動数 ω は L^{-1} に比例して変るから，それぞれの振動について，

$$\varepsilon \propto \hbar\omega \propto L^{-1} \propto V^{-1/3}$$

したがって

$$\frac{\partial\varepsilon}{\partial V} = -\frac{1}{3}\frac{\varepsilon}{V}, \qquad \therefore \quad p = \frac{1}{3}\frac{U}{V} = \frac{1}{3}u$$

【8】 温度 T の黒体の表面の面積素片 dS から単位時間に放射される全エネルギーを JdS とすると，

$$\begin{aligned} J &= \int_0^\infty d\omega \int_0^{2\pi}\int_0^{\pi/2} J(\omega, T, \theta)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi \\ &= \frac{c}{2}\int_0^\infty u(\omega, T)\, d\omega \int_0^{\pi/2}\cos\theta\sin\theta\, d\theta \\ &= \frac{c}{4}\int_0^\infty u(\omega, T)\, d\omega \qquad (1) \end{aligned}$$

で与えられる．例題［4］の解の（9）に行った計算により

$$J = \sigma T^4, \qquad \sigma = \frac{\pi^2 k^4}{60c^2\hbar^3} = 5.672\times 10^{-5}\ \mathrm{erg/(cm^2\,s\,deg^4)} \qquad (2)$$

この定数 σ を **Stefan - Boltzmann 定数**とよぶ．

稜の長さが 1 cm の立方体の表面積は 6 cm² であるから，問題の黒体が温度 T にあるとき外界に単位時間当りに放射するエネルギーは

$$W(T) = 6\times 5.672\times 10^{-5}\times T^4 = 3.403\times 10^{-4}\times T^4\ \mathrm{erg/s} \qquad (3)$$

これだけのエネルギーは周囲の壁に完全に吸収されてしまう．しかし周囲の壁は 300 K の温度をもつ黒体としてやはり熱輻射を出す．この輻射のうち中央の黒体に吸収されるものは中央の黒体が 300 K にあったと仮定したとき放射するエネルギーに等しいことは，熱平衡状態を考えてみれば明らかである．したがって差引き中央の黒体が失うエネルギーは単位時間当り次式で与えられる：

$$W(T) - W(300\,\mathrm{K}) = 3.403\times 10^{-4}\times(T^4 - 300^4)\ \mathrm{erg/s} \qquad (4)$$

このエネルギーだけは黒体に供給しなければ黒体を温度 T に保つことができない．$T = 500, 800, 1000$ K とおくと求める答が得られる：

$W(500\,\mathrm{K}) - W(300\,\mathrm{K}) = 3.40\times 10^{-4}\times(500^4 - 300^4) = 1.850$ joul/s （= watt）

$W(800\,\mathrm{K}) - W(300\,\mathrm{K}) =$ 〃 $\times(800^4 - 300^4) = 13.64$ 〃 〃

$W(1000\,\mathrm{K}) - W(300\,\mathrm{K}) =$ 〃 $\times(1000^4 - 300^4) = 33.8$ 〃 〃

【9】 単位体積の系を考える．磁場 H のもとにおけるそのエネルギーは

$$E = -MH = -g\mu_B H\sum_{i=1}^{n} m_i \qquad (1)$$

ただし m_i は i 番目のモーメントの磁気量子数，M は全磁気モーメントである．分配関数 Z は

$$Z = \sum_{m_1=-J}^{J} \cdots \sum_{m_n=-J}^{J} \exp(\beta MH) = \prod_{j=1}^{n} \left\{ \sum_{m_j=-J}^{J} \exp(\beta g\mu_B H m_j) \right\} \qquad (\beta = 1/(kT))$$

$$= \left\{ \sinh\left(\beta g\mu_B H \frac{2J+1}{2} \right) \Big/ \sinh\left(\frac{1}{2} \beta g\mu_B H \right) \right\}^n \tag{2}$$

ここに

$$\sum_{k=-n}^{n} x^k = x^{-n} \sum_{l=0}^{2n} x^l = (x^{2n+1} - 1)/\{x^n(x-1)\} = (x^{n+1/2} - x^{-n-1/2})/(x^{1/2} - x^{-1/2})$$

を用いた．平均の磁化は

$$\overline{M} = kT \frac{\partial}{\partial H} \log Z = ng\mu_B J \cdot B_J\left(\frac{g\mu_B JH}{kT} \right) \tag{3}$$

ここに

$$B_J(x) \equiv \frac{d}{dx} \log \left\{ \sinh\left(\frac{2J+1}{2J} x \right) \Big/ \sinh \frac{x}{2J} \right\} = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J} x \right) - \frac{1}{2J} \coth \frac{x}{2J} \tag{4}$$

は **Brillouin（ブリュアン）関数**とよばれる．$x \ll 1$ では

$$B_J(x) \cong \frac{J+1}{3J} x$$

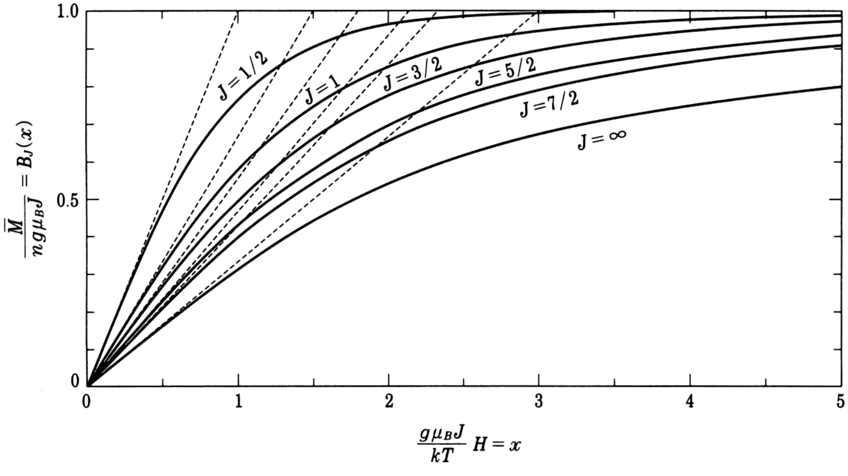
となるから，$g\mu_B JH/(kT) \ll 1$ では，

$$\overline{M} = n \frac{J(J+1) g^2 \mu_B{}^2}{3kT} H, \qquad \chi = \frac{\partial \overline{M}}{\partial H} = n \frac{J(J+1) g^2 \mu_B{}^2}{3kT} \tag{5}$$

を得る．$J = 1/2$ ならば，$B_{1/2}(x) = \tanh x$ で，（5）は

$$\chi = ng^2 \mu_B{}^2/(4kT) \tag{6}$$

$J \to \infty$, $g\mu_B J \to \mu_0$ の極限では，



6-10 図

$$B_\infty(x) = \coth x - 1/x = L(x) \tag{7}$$

となるから，（3），（5）は

$$\overline{M} = n\mu_0 L(\mu_0 H/(kT)), \qquad \chi = n\mu_0{}^2/(3kT) \tag{8}$$

（注 1） $\mu_B = e\hbar/(2mc)$ は Bohr 磁子，g は **g 因子（Lande 因子）** とよばれる．1 個の電子については $g \sim 2, J = 1/2$ である．一般に常磁性物質などでは磁気モーメントは電子スピンと電子の軌道運動によるもので，J は整数または半整数の種々の値をもつ．また g も場合によって異なる．（たとえば，久保亮五：「磁性」（岩波講座：現代物理学），28 頁 参照.）

（注 2） （5）は Curie の法則（第 1 章，（1.21））である．6 - 10 図は（3）を示す．

（注 3） ここでは粒子が独立に種々の磁気量子状態をとるとした．これは粒子が別々に存在する場合（たとえば結晶中に別々にあるイオン）または気体でも Boltzmann 統計にしたがう場合（次の問題を見よ）には正しい．しかし縮退した気体には当てはまらない（第 8 章例題［2］，問題［3］参照）．

【10】 吸着点が吸着分子をもたない状態を 0，エネルギー i の状態にある分子 1 個をもつ状態を i とすれば，N_0 個の吸着点のおのおのは独立に $0, 1, 2, \cdots$ の状態をとる．したがって絶対活動度を λ とすれば，大分配関数は

$$\Xi = \left[1 + \lambda \sum_{i=1}^{\infty} \exp\{-\varepsilon_i/(kT)\}\right]^{N_0} = (1 + \lambda a)^{N_0} \tag{1}$$

ただし

$$a = \sum \exp\{-\varepsilon_i/(kT)\}$$

となる．与えられた $\lambda = \exp\{\mu/(kT)\}$（$\mu$ は化学ポテンシャル）に対して，平均の N は

$$N = \lambda \frac{\partial \log \Xi}{\partial \lambda} = N_0 \frac{\lambda a}{1 + \lambda a}, \qquad \therefore \quad \lambda a = \frac{N}{N_0 - N}$$

$$\therefore \quad \mu = kT\left(\log \frac{N}{N_0 - N} - \log a\right)$$

（注） （1）を展開すれば，

$$\Xi = \sum_N \frac{N_0!\, a^N}{N!(N_0 - N)!} \lambda^N = \sum_N Z_N \lambda^N$$

$$\therefore \quad Z_N = \frac{N_0!}{N!(N_0 - N)!} a^N$$

これは直接にもすぐ得られるものである．これから $-kT\,\partial \log Z_N/\partial N = \mu$ として求めてもよい．

【11】 分配関数 $z_g(T, V)$ をもつ原子 N_g 個より成る理想気体の分配関数は，古典統計では，

$$Z_g(T, V, N_g) = \frac{\{z_g(T, V)\}^{N_g}}{N_g!}$$

したがって気相の Helmholtz 自由エネルギーは，Stirling の公式を使って，

$$F_g(T, V, N_g) = -kT \log Z_g = -kTN_g \{\log z_g(T, V) - \log N_g + 1\} \tag{1}$$

固相の分配関数は $Z_s(T, N_s) = \{z_s(T)\}^{N_s}$ で与えられるというのであるから，その Helmholtz 自由エネルギーは

$$F_s(T, N_s) = -kT \log Z_s = -kTN_s \log z_s(T) \tag{2}$$

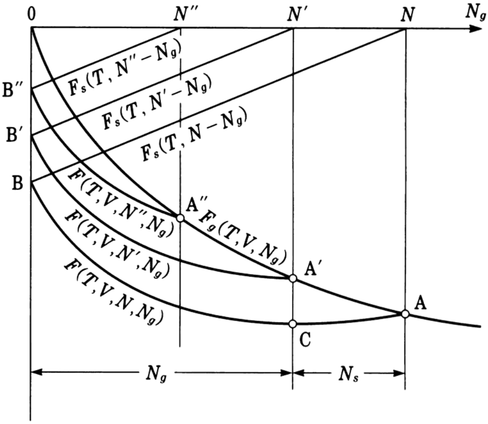
熱平衡状態に対応する最も確からしい分配(N_g, N_s)は，第5章例題[9]の解に述べたように，

$$F(T, V, N, N_g) = F_g(T, V, N_g) + F_s(T, N_s) = \text{min.} \qquad (3)$$

から定まる．$N = N_g + N_s$ は容器内にある全原子の数で，一定である．(1)，(2)，(3)によれば，

$$0 = \left(\frac{\partial F}{\partial N_g}\right)_{T,V,N} = -kT\left\{\log\frac{z_g(T, V)}{N_g} - \log z_s(T)\right\}$$

$$\therefore \quad N_g = \frac{z_g(T, V)}{z_s(T)} \qquad (4)$$



F_sは(2)により，温度Tを固定すると$N_s = N - N_g$に比例するから，N_gに対して図示すると直線になる．その勾配は$z_s(T)$によって定まり，Tを固定すると一定となる．$F_s = 0$ となる点は$N_g = N$で，Tを固定しても，Nとともに変る．$z_g(T, V)/V$は室温で普通の気体では10^{25}またはそれより大きい値をもつから，$z_g(T, V)/N_g \gg 1$ を考えればよく，F_gは(1)により，N_gが増大するとき，勾配がしだいにゆるくなるような曲線である．曲線の形は$z_g(T, V)$で規定され，T, Vを固定すると定まる．全系の自由エネルギーFは(3)により，F_sとF_gの縦座標を加えて求められる曲線で，$N_g = 0$ のときF_sに，$N_g = N$ のときF_gに一致する．上図には全原子数がN, N', N''のときのF_s, F_g, Fの曲線の概略が図示してある．F_gの曲線の勾配は，N_gが増すとゆるやかになるから，十分大きな$N_g = N$に対してはF_sの勾配よりもゆるくなる．したがってFの曲線ABには極小点Cがあり，C点でのN_gの値が(4)で与えられるわけである．全原子数が十分小さな値N''となると，F_gの勾配は急になって，$N_g \leqq N''$ではF_sの勾配よりも常にきつい．この場合にはFは極小点をもたない．Fの最小点は$N_g = N''$であるから，容器内にはこれに対応する状態が熱平衡状態として現れる．すなわち温度Tでは体積V内にあまり少数の原子しか存在しないため，気相だけが許される．F_gの勾配がF_sのものと等しくなるような点A′に対応する原子数をN'とすると，$N \geqq N'$で極小点$N_g \leqq N$が現れ，固相が出現する．ゆえに固相が生ずるための条件は，(4)から次のように書ける：

$$N \geqq \frac{z_g(T, V)}{z_s(T)} \qquad (5)$$

固相が実現してからは，Nを増しても，N_sが増す（固体が生長する）だけで，N_gは(4)の値を保つ．

(注)　全体でN個の原子のうちN'個が気相に，$N - N'$個が固相にある確率は，

$$Z_g(T,V,N')\,Z_s(T,N-N')=\frac{1}{N'!}z_g{}^{N'}z_s{}^{N-N'}=z_s{}^N\left(\frac{z_g}{z_s}\right)^{N'}\Big/N'!$$

すなわち $A^{N'}/N'!\ (A=z_g/z_s)$ に比例する．この極大の条件が（3）で，（4）がそれに対応する N' の値 N_g であるが，$N<N_g$ ならばこの極大に達せず，確率の最大は $N'=N$ にある（分子がすべて気相にある）．

【12】 N_s 個の原子から成るこの固体の分配関数は仮定により，

$$Z_s=e^{N_s\phi/(kT)}\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^{-3N_s}=\left[e^{\phi/(kT)}\Big/\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^3\right]^{N_s} \quad (1)$$

となる（固体中の原子はバラバラの状態に比べて ϕ だけエネルギーが低い）．一方，気体については

$$Z_g=\frac{1}{N_g!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N_g/2}V^{N_g}$$

であるから，$Z_s(N_s)\,Z_g(N_g)=\max.\,(N_s+N_g=\mathrm{const.})$（あるいは全自由エネルギー極小）の条件は前問にやったように

$$N_g=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V\Bigg/\left\{\frac{e^{\phi/(kT)}}{\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^3}\right\}$$

$p=N_gkT/V$ に入れれば，

$$p=kT\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\left(2\sinh\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)^3e^{-\phi/kT}$$

【13】 鎖状分子の中に α 状態の単量体が N_α 個，β 状態のものが $N_\beta=N-N_\alpha$ 個含まれているときには，分子のエネルギーおよび長さは次式で与えられる：

$$E(N_\alpha,N_\beta)=N_\alpha E_\alpha+N_\beta E_\beta,\qquad L(N_\alpha,N_\beta)=N_\alpha a+N_\beta b \quad (1)$$

分子の両端に力 X をかけて引張っているときのカノニカル集団は，(5.76)と同じように，

$$P(N_\alpha,N_\beta)=\exp\left[-\frac{1}{kT}\{E(N_\alpha,N_\beta)-X\cdot L(N_\alpha,N_\beta)\}\right]\Big/Y(X,T) \quad (2)$$

なる確率を，N_α,N_β で指定される状態の一つに与える．同じ N_α,N_β を与える状態は，N 個の単量体に状態 α,β を割り振る仕方の数 $N!/(N_\alpha!\,N_\beta!)$ だけあるから，分配関数 Y は

$$\begin{aligned}Y&=\sum_{N_\alpha=0}^{N}\frac{N!}{N_\alpha!N_\beta!}\exp\left[-\frac{E(N_\alpha,N_\beta)-X\cdot L(N_\alpha,N_\beta)}{kT}\right]\\&=(e^{(Xa-E_\alpha)/kT}+e^{(Xb-E_\beta)/kT})^N\end{aligned} \quad (3)$$

したがって分子の長さ L の平均値は次式で与えられる：

$$\begin{aligned}\overline{L}&=kT\left(\frac{\partial\log Y}{\partial X}\right)_{T,N}\\&=N(ae^{(Xa-E_\alpha)/kT}+be^{(Xb-E_\beta)/kT})/(e^{(Xa-E_\alpha)/kT}+e^{(Xb-E_\beta)/kT})\end{aligned} \quad (4)$$

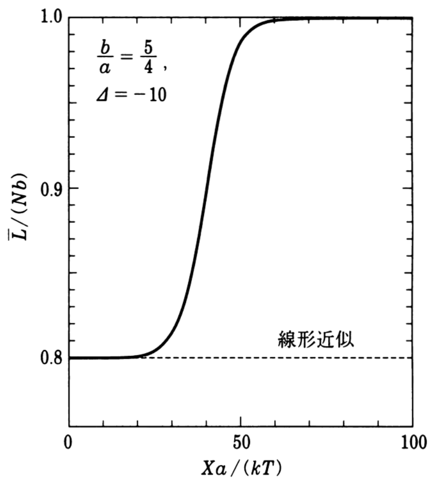
これは分子の長さと張力との関係を与える．特に張力が弱いとき（Xa および Xb が kT に比べて十分小さいとき）には，X の1次の項まで残すと，

$$\overline{L}\cong\frac{a+be^{\Delta}}{1+e^{\Delta}}+\frac{X}{kT}\left\{\frac{a^2+b^2e^{\Delta}}{1+e^{\Delta}}-\left(\frac{a+be^{\Delta}}{1+e^{\Delta}}\right)^2\right\} \quad (5)$$

を得る．ただし $\Delta=(E_\alpha-E_\beta)/(kT)$ である．

（注）　この問題の鎖状分子は羊毛のケラチン分子の簡単化した模型であって，羊毛状弾性はこのような機構で生ずるものと考えられている．

（注）　張力 X がある場合，おのおのの要素が α であるか，β であるかに対してエネルギーは $E_\alpha - Xa, E_\beta - Xb$ であると考えることができる．このように考えれば，N 個の独立な要素の分配関数として（3）の最後の式がすぐに書き下せる．実は状態の数 $N!/(N_\alpha!N_\beta!)$ などを考えないで，これがただちに得られるところが一般的なカノニカル分布を用いることの利点である．このような考え方に慣れてほしい．



【14】　問題の微分方程式は $\log Z$ が容量性の量であることを示す．同一の系 x 個を集め，すべてに温度 T をもたせたとすれば，系が互いにほとんど独立であるとき，合成系の分配関数は 1 個の系の分配関数の x 乗となる．合成系の粒子数は xN，体積は xV とみられるから，

$$Z(xN, xV, T) = [Z(N, V, T)]^x \tag{1}$$

対数をとって，両辺を x で偏微分すると，

$$\left\{N\frac{\partial}{\partial(xN)} + V\frac{\partial}{\partial(xV)}\right\}\log Z(xN, xV, T) = \log Z(N, V, T)$$

左辺で x を 1 とおけば求める式を得る．

（注）　$F = -kT\log Z$ は Helmholtz の自由エネルギーであるから，圧力 p および化学ポテンシャル μ は $p = -(\partial F/\partial V)_{N,T}$, $\mu = (\partial F/\partial N)_{V,T}$ で与えられる．他方，Gibbs 自由エネルギー $F + pV$ は一成分系では $N\mu$ と書けるから，次式が成り立つ：

$$F - \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{N,T} V = N\left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{V,T} \tag{2}$$

問題の微分方程式は上式の書き変えである．

【15】　I，II のそれぞれに粒子 A が N_A', N_A'' 個，粒子 B が N_B', N_B'' 個，…，ずつある場合の分配関数を $Z_I(N_A', N_B', \cdots), Z_{II}(N_A'', N_B'', \cdots)$ とすれば，

$$N_A' + N_A'' = N_A = \text{const.}, \qquad N_B' + N_B'' = N_B = \text{const.}, \qquad \cdots$$

の条件のもとにおける最も確からしい分配は $Z_I(N_A', \cdots)\,Z_{II}(N_A'', \cdots)$ を最大ならしめるもの，すなわち

$$\delta\log(Z_I Z_{II}) = \frac{\partial\log Z_I}{\partial N_A'}\delta N_A' + \frac{\partial\log Z_{II}}{\partial N_A''}\delta N_A'' = 0, \qquad \delta N_A' + \delta N_A'' = 0$$

から決まる．これは

$$\frac{\partial \log Z_{\mathrm{I}}}{\partial N_{\mathrm{A}}'} = \frac{\partial \log Z_{\mathrm{II}}}{\partial N_{\mathrm{A}}''}, \qquad \cdots \qquad (1)$$

の条件である．一方，それぞれの大分配関数 $\Xi_{\mathrm{I}}(\lambda_{\mathrm{A}}', \cdots), \Xi_{\mathrm{II}}(\lambda_{\mathrm{A}}'', \cdots)$ と分配関数 $Z_{\mathrm{I}}, Z_{\mathrm{II}}$ の関係は (6.27) で与えられるから，(1) は $\lambda_{\mathrm{A}}' = \lambda_{\mathrm{A}}'' = \lambda_{\mathrm{A}}, \cdots$ にほかならない．かつ，(6.26) がおのおのの相について成り立つから，

$$N_{\mathrm{A}}' : N_{\mathrm{A}}'' = \lambda_{\mathrm{A}} \frac{\partial \log \Xi_{\mathrm{I}}}{\partial \lambda_{\mathrm{A}}} : \lambda_{\mathrm{A}} \frac{\partial \log \Xi_{\mathrm{II}}}{\partial \lambda_{\mathrm{A}}} = \frac{\partial \log \Xi_{\mathrm{I}}}{\partial \lambda_{\mathrm{A}}} : \frac{\partial \log \Xi_{\mathrm{II}}}{\partial \lambda_{\mathrm{A}}}$$

【16】 振動子 1 個の分配関数のポテンシャル $V(q)$ からくる部分は

$$z = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-V(q)/(kT)} dq = \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cq^2}{kT}\right) \exp\left(\frac{gq^3 + fq^4}{kT}\right) dq \qquad (1)$$

係数 g, f は小さいから，積分にきく q の値はおおよそ第 1 の指数関数で決まる．それはほぼ $q^2 \lesssim kT/c$ の範囲である．そのとき，$g|q|^3/(kT) \lesssim g\sqrt{kT}/(2c)^{3/2} \ll 1$, $f|q|^4/(kT) \lesssim fkT/(2c)^2 \ll 1$ となるから，(1) の第 2 の指数関数を展開してよい：

$$\begin{aligned} z &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cq^2}{kT}\right) \left\{1 + \frac{gq^3 + fq^4}{kT} + \frac{1}{2}\left(\frac{gq^3 + fq^4}{kT}\right)^2 + \cdots\right\} dq \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cq^2}{kT}\right) \left\{1 + \frac{fq^4}{kT} + \frac{1}{2}\frac{g^2q^6}{(kT)^2} + \cdots\right\} dq \\ &= \sqrt{\frac{\pi kT}{c}} \left\{1 + \frac{3}{4}\frac{f}{kT}\left(\frac{kT}{c}\right)^2 + \frac{1}{2}\frac{15}{8}\frac{g^2}{(kT)^2}\left(\frac{kT}{c}\right)^3 + \cdots\right\} \\ &= \sqrt{\frac{\pi kT}{c}} \left(1 + \frac{3}{4}\frac{fkT}{c^2} + \frac{15}{16}\frac{g^2kT}{c^3} + \cdots\right) \end{aligned} \qquad (2)$$

内部エネルギーへの寄与は振動子 1 個当り

$$\begin{aligned} u &= kT^2 \frac{\partial \log z}{\partial T} = kT^2 \frac{d}{dT}\left[\frac{1}{2}\log\frac{\pi kT}{c} + \log\left\{1 + \frac{3}{4}\left(\frac{f}{c^2} + \frac{5}{4}\frac{g^2}{c^3}\right)kT + \cdots\right\}\right] \\ &= \frac{1}{2}kT + kT^2 \frac{d}{dT}\left\{\frac{3}{4}\left(\frac{f}{c^2} + \frac{5}{4}\frac{g^2}{c^3}\right)kT + \cdots\right\} \\ &= \frac{kT}{2} + \frac{3}{4}\left(\frac{f}{c^2} + \frac{5}{4}\frac{g^2}{c^3}\right)(kT)^2 + \cdots \end{aligned} \qquad (3)$$

したがって熱容量への寄与は振動子 1 個当り次式で与えられる：

$$C = \frac{\partial u}{\partial T} = \frac{k}{2} + \frac{3}{2}k\left(\frac{f}{c^2} + \frac{5}{4}\frac{g^2}{c^3}\right)kT + \cdots \qquad (4)$$

(3), (4) で第 1 項はもちろん調和振動子のものである．第 2 項が非調和性によるものである．

q の平均値は $V(q)$ が q の偶関数ではないので残る：

$$\begin{aligned} \bar{q} &= \frac{1}{z}\int_{-\infty}^{\infty} q e^{-V(q)/(kT)} dq \\ &= \frac{1}{z}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cq^2}{kT}\right) q \left\{1 + \frac{gq^3 + fq^4}{kT} + \frac{1}{2}\frac{g^2q^6}{(kT)^2} + \cdots\right\} dq \\ &= \frac{1}{z}\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left(-\frac{cq^2}{kT}\right)\left(\frac{gq^4}{kT} + \cdots\right) dq \\ &= \frac{1}{z}\sqrt{\frac{\pi kT}{c}}\left(\frac{3}{4}\frac{gkT}{c^2} + \cdots\right) = \frac{3}{4}\frac{gkT}{c^2} + \cdots \end{aligned} \qquad (5)$$

$\bar{q} \propto T$ であることは振動子の位置が熱膨張と同じようにずれることを示す.

【17】 要素を端から $1, \cdots, N$ と番号づけ, i 要素の状態をその方向 (θ_i, φ_i) で指定する (分子の両端を結ぶ線を極座標の軸にとる). 分子全体の微視状態の数は, 分子のある形状に対し, 立体角要素 $d\omega_i = \sin\theta_i\, d\theta_i\, d\varphi_i$ の積 $\prod_{i=1}^{N} d\omega_i$ に比例すると考える. いま, X 一定のカノニカル分布を考えると, その分配関数は

$$Y = \int_{-\infty}^{\infty} e^{\beta X l}\, dl \int_{l < \sum^{N} a\cos\theta_i < l+dl} \cdots \int d\omega_1 \cdots d\omega_N \qquad (1)$$

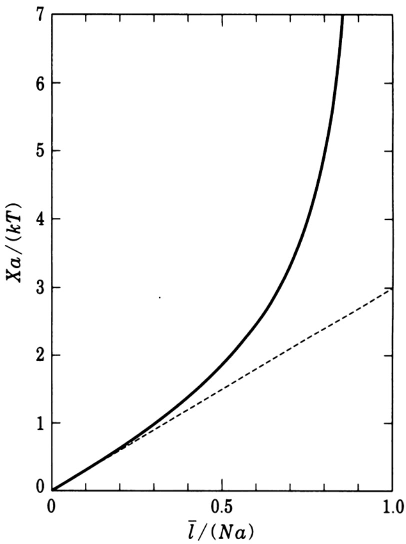
で与えられる. この第 2 の積分は長さ l を dl の幅で指定したときの微視状態の数に相当するが, (1) はそれを T - X カノニカル分布をとってすべての l について加え合わせることを意味するのであるから, ただちに

$$\begin{aligned} Y &= \int \cdots \int e^{\beta X \Sigma a \cos\theta_i}\, d\omega_1 \cdots d\omega_N \\ &= \prod_{i=1}^{N} \int e^{\beta X a \cos\theta_i}\, d\omega_i = \left[\iint e^{\beta X a \cos\theta} \sin\theta\, d\theta\, d\varphi \right]^N = \left[4\pi \frac{\sinh(\beta X a)}{\beta X a} \right]^N \end{aligned} \qquad (2)$$

が得られる (例題 [2] の解の (11) 参照). したがって張力 X と l の関係は,

$$\bar{l} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log Y}{\partial X} = NkT \frac{\partial}{\partial X} \log \left(\sinh \frac{Xa}{kT} \Big/ \frac{Xa}{kT} \right) = NaL\left(\frac{Xa}{kT} \right) \qquad (3)$$

ここに $L(x)$ は Langevin 関数 (例題 [2] の (5) 参照) である.



(注 1) この問題は N 個の独立なベクトルの和の確率分布の問題である. l を指定した場合の微視状態の数 $\Omega(l)$ は (1) の第 2 の積分であるが, これは例題 [6] で求められたものである ($\Omega(M_z)$ で $M_z \to l, \mu \to a$ とおけばよい). これから

$$F(l) = -T\,S(l) = -kT \log \Omega(l)$$

をつくり,

$$\frac{\partial F(l)}{\partial l} = X = -kT \frac{\partial \log \Omega(l)}{\partial l}$$

例題 [6] に与えられた結果を用いて, 張力 X を求めれば (3) と同じ答が出る. これは当然のことである. (この問題と, 例題 [2] との対応を考えてみよ.)

(注 2) この問題はゴムの鎖状分子の理想化されたモデルである. (久保亮五 :「ゴム弾性 [初版復刻版]」(裳華房), 斎藤信彦 :「高分子物理学」(物理学選書 2 , 裳華房) 参照)

【18】 屈折率 $n(\nu)$ の媒質中での輻射の波数 q は次式で与えられる：

$$q = n(\nu)\,2\pi\nu/c \qquad (1)$$

体積 V の媒質の電磁振動として波数が区間 $(q, q+dq)$ 内にあるモードの数は例題［3］，［4］で計算したように，Vq^2dq/π^2 で与えられるが，(1) によって，これを振動数の分布に書き直せば，

$$dq = \frac{2\pi}{c}\left\{n(\nu) + \nu\frac{dn(\nu)}{d\nu}\right\}d\nu = \frac{2\pi\, n(\nu)}{c}\frac{d\log\{n(\nu)\,\nu\}}{d\log\nu}d\nu \qquad (2)$$

であるから，区間 $(\nu, \nu+d\nu)$ 内の振動数をもつ状態の数は

$$V\,g(\nu)\,d\nu = \frac{V}{\pi^2}\left\{\frac{2\pi\, n(\nu)}{c}\right\}^3\nu^2\frac{d\log\{n(\nu)\,\nu\}}{d\log\nu}d\nu \qquad (3)$$

となる．これに振動子の平均エネルギー

$$\varepsilon(\nu, T) = \frac{h\nu}{e^{h\nu/(kT)}-1} \qquad (4)$$

を掛ければ Planck の輻射式を得る：

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\, n^3(\nu)\,h\nu^3}{c^3}\frac{d\log\{n(\nu)\,\nu\}}{d\log\nu}\frac{1}{e^{h\nu/(kT)}-1} \qquad (5)$$

【19】 例題［3］に注意したように，3次元空間内の波動では，波数ベクトル (q_x, q_y, q_z) が体積 $dq_x\,dq_y\,dq_z$ 内にあるような状態の数は $V\,dq_x\,dq_y\,dq_z/(2\pi)^3$ で与えられる．振動のモードの分布関数（スペクトル関数）$g(\omega)$ は，分散式によって

$$g(\omega) = \frac{V}{(2\pi)^3}4\pi q^2\Big/\left|\frac{d\omega}{dq}\right| = \frac{VA^{-3/n}}{2\pi^2 n}\omega^{(3-n)/n} \qquad (\omega \leqq \omega_c) \qquad (1)$$

となる．高振動数側では自由度に合わせて ω_c で切断しておくものとする．スペクトル関数が定まれば，例題［3］の解の (6) 式によって，熱容量への寄与は

$$\begin{aligned} C &= k\int_0^{\omega_c}\frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{\{e^{\hbar\omega/(kT)}-1\}^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2\frac{VA^{-3/n}}{2\pi^2 n}\omega^{(3-n)/n}\,d\omega \\ &= \frac{VA^{-3/n}k}{2\pi^2 n}\left(\frac{kT}{\hbar}\right)^{3/n}\int_0^{T_c/T}\frac{e^{\xi}\xi^{1+3/n}}{(e^{\xi}-1)^2}d\xi \qquad (2)\end{aligned}$$

と求められる．$\hbar\omega_c = kT_c$ とおいた．低温 $T \ll T_c$ では，積分の上限を $+\infty$ にしてよいから，$C \propto T^{3/n}$ を得る．

（注） $n=1$ は例題［3］の固体内の弾性波（格子振動），$n=2$ は強磁性体中に起こる磁化の波（スピン波）に相当する．

【20】 固体の結晶格子の固有振動のスペクトル関数 $g(\omega, V, N)$ を使うと，例題［3］の解に述べたように，固体の定積熱容量は次の形に書ける：

$$C_V(V, T, N) = \int_0^{\infty}\frac{\partial\varepsilon(\omega, T)}{\partial T}g(\omega, V, N)\,d\omega \qquad (1)$$

ここに $\varepsilon(\omega, T)$ は角振動数 ω をもつ固有振動子1個の平均エネルギーであって，

$$\varepsilon(\omega, T) = \frac{\hbar\omega}{2} + \frac{\hbar\omega}{e^{\hbar\omega/(kT)}-1} \qquad (2)$$

$T\to\infty$ で $\varepsilon(\omega, T)\to kT$ となるから，(1) から古典値は

$$C_\infty(V, T, N) = \int_0^{\infty}\frac{\partial(kT)}{\partial T}g(\omega, V, N)\,d\omega \qquad (3)$$

となる．これが自由度（例題［3］では $3N-6$）の k 倍である（Dulong - Petit の法則）ことは $g(\omega, V, N)$ の定義から明らかである：

$$\int_0^\infty g(\omega, V, N)\, d\omega = \text{結晶の自由度} - 6 \tag{4}$$

問題の図のアミ点部分の面積は，（1），（3）から次式で与えられる：

$$\begin{aligned}\int_0^\infty &[C_\infty(V, T, N) - C_V(V, T, N)]\, dT \\ &= \iint_0^\infty \left[\frac{\partial}{\partial T}\{kT - \varepsilon(\omega, T)\}\right] g(\omega, V, N)\, dT\, d\omega \\ &= \int_0^\infty \left[kT - \varepsilon(\omega, T)\right]_{T=0}^{T=\infty} g(\omega, V, N)\, d\omega \\ &= \int_0^\infty \varepsilon(\omega, 0)\, g(\omega, V, N)\, d\omega \end{aligned} \tag{5}$$

（2）から $\varepsilon(\omega, 0) = \hbar\omega/2$ は振動子1個の零点エネルギーである．したがって（5）は固体の零点エネルギー $U(V, 0, N)$ にほかならない．$U(V, T, N)$ は例題［3］の解の（4）で与えられる固体の内部エネルギーである．

【21】 次元が変っても例題［3］の解の（2）は同じであるから，振動数の分布関数 $g(\omega)$ が変るだけである．1次元の場合は例題［3］の解(12)に相当して，$\{L/(2\pi)\}dq$ が q と $q+dq$ の間にある固有振動の数である．縦波の速さを c_l，横波の速さを c_t とすると，振動数 ω と波数 q の関係は縦振動，横振動のおのおのについて

$$\omega_l = c_l q\ , \qquad \omega_t = c_t q$$

したがって，

$$\left.\begin{aligned} g(\omega)\, d\omega &= \frac{L}{2\pi}\left(\frac{1}{c_l} + \frac{2}{c_t}\right) d\omega = \frac{3N}{\omega_D}\, d\omega \qquad &(\omega < \omega_D) \\ &= 0 &(\omega > \omega_D)\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

ここに切断振動数 ω_D は Debye 近似として，$\int_0^{\omega_D} g(\omega)\, d\omega = 3N$，すなわち

$$\omega_D = \frac{2\pi N}{L}\bar{c} = \frac{2\pi\bar{c}}{a} \qquad \left(a = \frac{L}{N},\ \bar{c}^{-1} = \frac{c_l^{-1} + 2c_t^{-1}}{3}\right) \tag{2}$$

(波長 a に相当する平均振動数）とした．2次元の場合は

$$\iint_{q<(q_x^2+q_y^2)^{1/2}<q+dq} \frac{L^2}{(2\pi)^2}\, dq_x\, dq_y = 2\,\frac{L^2}{(2\pi)^2}\,\pi q\, dq \tag{3}$$

したがって

$$\left.\begin{aligned} g(\omega)\, d\omega &= \frac{L^2}{2\pi}\left(\frac{1}{c_l^2} + \frac{2}{c_t^2}\right)\omega\, d\omega = 6N\,\frac{\omega\, d\omega}{\omega_D^2} \qquad &(\omega < \omega_D) \\ &= 0 &(\omega > \omega_D)\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

例題［3］の解の（6）によって熱容量の式を書き下せば1次元，2次元のそれぞれについて

$$C_1 = 3Nk\int_0^{\omega_D} \frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{\{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1\}^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{d\omega}{\omega_D} = 3Nk\,\frac{T}{\Theta}\int_0^{\Theta/T} \frac{\xi^2 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2}\, d\xi \tag{5}$$

$$C_2 = 6Nk\int_0^{\omega_D} \frac{e^{\hbar\omega/(kT)}}{\{e^{\hbar\omega/(kT)} - 1\}^2}\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)^2 \frac{\omega\, d\omega}{\omega_D^2} = 6Nk\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2\int_0^{\Theta/T} \frac{\xi^3 e^\xi}{(e^\xi - 1)^2}\, d\xi \tag{6}$$

ここに $\Theta = \hbar\omega_D/k$ である．$T \gg \Theta$ では，いずれも $C \to 3Nk$（Dulong - Petit の古典的な

値)．$T \ll \Theta$ では，

$$C_1 \sim 3Nk\frac{T}{\Theta}\int_0^\infty \frac{\xi^2 e^\xi \, d\xi}{(e^\xi - 1)^2} = 3Nk\frac{T}{\Theta}\cdot 2\zeta(2)$$

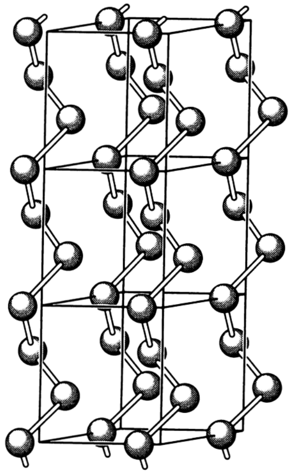
$$= \pi^2 Nk\frac{T}{\Theta} \qquad (7)$$

$$C_2 \sim 6Nk\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2\int_0^\infty \frac{\xi^3 e^\xi \, d\xi}{(e^\xi - 1)^2} = Nk\cdot 36\zeta(3)\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2$$

$$= 43.26Nk\left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \qquad (8)$$

この計算には例題［3］の注2を参照．

(注)　セレンやテルルでは，右図に示すように，鎖が平行に並んだように結晶するので，ある温度範囲で T^1 法則が見られる．ただし，十分温度を下げると T^3 法則が当てはまる．同様にグラファイトでは T^2 法則が見られる．



【22】　考えている固体の状態は体積 V と，各基準振動の量子数 $n_j\,(j = 1, 2, \cdots, 3N-6)$ とによって指定され，その状態のエネルギーは次式で与えられる：

$$E(V, n_1, n_2, \cdots) = \Phi(V) + \sum_{j=1}^{3N-6}\left(n_j + \frac{1}{2}\right)h\nu_j(V) \qquad (1)$$

したがって，この固体の分配関数は

$$Z(T, V, N) = \sum_{n_1=0}^{\infty}\sum_{n_2=0}^{\infty}\cdots e^{-E(V,n_1,n_2,\cdots)/(kT)}$$

$$= e^{-\Phi(V)/(kT)}\prod_{j=1}^{3N-6}\frac{1}{2\sinh\{h\nu_j(V)/(2kT)\}} \qquad (2)$$

Helmholtz 自由エネルギーは

$$F(T, V, N) = -kT\log Z = \Phi(V) + kT\sum_{j=1}^{3N-6}\log\left\{2\sinh\frac{h\nu_j(V)}{2kT}\right\} \qquad (3)$$

で与えられるから，圧力 p はただちに求められる：

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}$$

$$= -\frac{d\Phi}{dV} - kT\sum_{j=1}^{3N-6}\coth\left(\frac{h\nu_j}{2kT}\right)\frac{h}{2kT}\frac{d\nu_j}{dV}$$

$$= -\frac{d\Phi}{dV} - \sum_{j=1}^{3N-6}\left\{\frac{h\nu_j}{2} + \frac{h\nu_j}{e^{h\nu_j/(kT)} - 1}\right\}\frac{d\log\nu_j}{dV} \qquad (4)$$

Grüneisen の仮定によって $d\log\nu_j/dV = -\gamma/V$ は番号 j によらないから，和の外に出すと，和は原子振動による内部エネルギー $U(V, T, N)$ を与える：

$$p = -\frac{d\Phi}{dV} + \gamma\frac{U}{V} \qquad (5)$$

右辺第1項は，固体の原子がすべて静止して，互いに原子間結合によってバネで連結されたようにつり合っているとき，そのバネが自然の長さ（$d\Phi(V)/dV = 0$ を与える体積 $V = V_0$

に対応する）でないために生ずる圧力である．第2項は，原子は平衡点の周りに振動しているが，体積 V を小さくしようとすると，この振動が激しくなって（$\nu_j \propto V^{-\gamma}$）圧縮に逆らうことによって生ずる圧力を示す．

$\Phi(V)$ に対して，与えられた放物線型の式を仮定すると，状態方程式（5）は次の形になる：

$$p = -\frac{V - V_0}{\kappa_0 V_0} + \gamma\frac{U(V, T, N)}{V} \tag{6}$$

定圧体膨張係数は $\alpha = (\partial V/\partial T)_{p,N}/V$ で定義される．（6）の両辺を p, N を固定して T で偏微分すると，V は p, N, T の関数とみているから，

$$0 = -\frac{\alpha V}{\kappa_0 V_0} + \gamma\left\{-\frac{U}{V^2}\alpha V + \frac{\alpha V}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{V,N}\right\} \tag{7}$$

$C_V = (\partial U/\partial T)_{V,N}$ は定積熱容量で，内部エネルギーの振動部分は

$$U(T, V, N) = \sum_{j=1}^{3N-6}\left\{\frac{h\nu_j}{2} + \frac{h\nu_j}{e^{h\nu_j/(kT)} - 1}\right\} \tag{8}$$

であったから，

$$C_V = k\sum_{j=1}^{3N-6}\frac{e^{h\nu_j/(kT)}}{\{e^{h\nu_j/(kT)} - 1\}^2}\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)^2 \tag{9}$$

$$\begin{aligned}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} &= \sum_{j=1}^{3N-6}\left[\frac{h\nu_j}{2} + \frac{h\nu_j}{e^{h\nu_j/(kT)} - 1} - kT\frac{e^{h\nu_j/(kT)}}{\{e^{h\nu_j/(kT)} - 1\}^2}\left(\frac{h\nu_j}{kT}\right)^2\right]\frac{d\log\nu_j}{dV} \\ &= \gamma\frac{C_V T}{V} - \gamma\frac{U}{V}\end{aligned} \tag{10}$$

となる．(10) を使って（7）を書き直すと，

$$\alpha\left\{\frac{V}{\kappa_0 V_0} + \gamma\frac{U}{V} + \gamma^2\left(\frac{U}{V} - \frac{C_V T}{V}\right)\right\} = \gamma\frac{C_V}{V}$$

（6）を使って，$\gamma U/V$ を消去すると，定圧体膨張係数が次の形に求まる：

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{V}\Bigg/\left\{\frac{1}{\kappa_0} + (1 + \gamma)p + (2 + \gamma)\frac{V - V_0}{\kappa_0 V_0} - \gamma^2\frac{C_V T}{V}\right\} \tag{11}$$

分母はもちろん等温圧縮率 $\kappa = -(\partial V/\partial p)_{T,N}/V$ の逆数である．さて $p = 0$ で $\kappa_0 C_V T/V_0 \ll 1$ の程度の温度であれば，(11) の分母で第2項は消え，第4項は第1項に比べて無視できる．また $\Phi(V)$ が放物線型の関数で近似できるのは $|V - V_0| \ll V_0$ のときであるから，第3項は第1項に比べて無視してよいと考えられる．このときは (11) は次の形に書ける：

$$\alpha \cong \frac{\gamma}{V_0}C_V\kappa_0 \tag{12}$$

すなわち α は C_V に比例する．

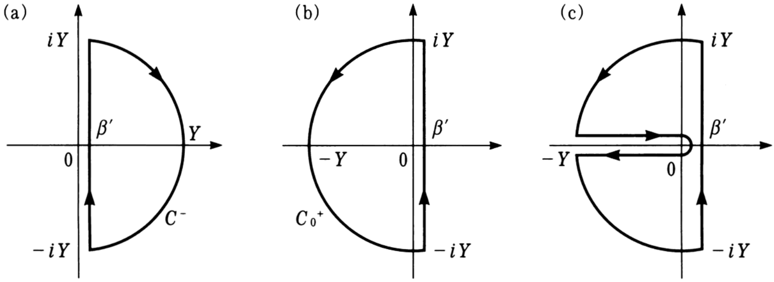
【23】 並進運動のエネルギーだけを考えると理想気体の古典的分配関数は第5章 例題［8］の解の（1）で与えたように

$$Z(\beta) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m}{\beta h^2}\right)^{3N/2} \tag{1}$$

公式 (6.6) により

$$\Omega(E) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2}\frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty}\frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}}d\beta \qquad (\beta' > 0) \tag{2}$$

（i） $E < 0$ であれば，図(a)のように，β' を中心として右側に半径 Y の半円を付け加え



て考える．この中には（2）の被積分関数の特異点はないから，この半月形上の積分 $\oint = 0$ であるが（Cauchy の定理），$Y \to \infty$ とすると半円上の積分は明らかにゼロになるから，

$$\int_{C^-} = \int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} = 0\,, \qquad \therefore \quad \Omega(E) = 0$$

もともと，$E < 0$ の状態はないから，これは当然である．

（ii） $E > 0$ では N の偶奇によって区別がある．N が偶数ならば，図(b)のように，今度は左側に半円を補う．半月形は原点 0 を包むが，原点は β の極であるから，Cauchy の定理

$$\frac{1}{2\pi i}\oint f(z)\frac{dz}{(z-a)^{n+1}} = \frac{1}{n!}f^{(n)}(a)$$

によって，

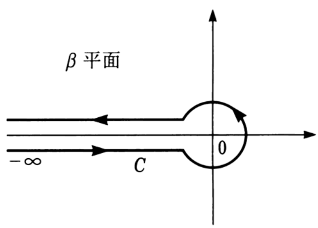
$$\frac{1}{2\pi i}\int_{C_0^+}\frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}}\,d\beta = \frac{1}{\left(\dfrac{3}{2}N-1\right)!}\left(\frac{d}{d\beta}\right)^{(3N/2)-1} e^{\beta E}\bigg|_{\beta=0} = \frac{E^{2/3N-1}}{\Gamma\left(\dfrac{3}{2}N\right)} \qquad (3)$$

ところで半円上の積分は半径を無限大にすればやはりゼロになるから，上の値が（2）の積分の値である．N が奇数ならば図(c)のように積分路を補う．この場合には $\beta = 0$ は 2 位の分岐点である．この閉じた積分路は特異点を含まないから，その上では積分はゼロになるが，二つの四分円上の積分はまた半径を無限大にした極限でゼロになるから，結局，

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty}\frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}}\,d\beta = \frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}}\,d\beta$$

ここに C は右図の積分路である．

この積分を実行するには，まず部分積分で被積分関数の分母の β の次数を落とす：



$$\begin{aligned}
&\frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{e^{\beta E}}{\beta^{3N/2}}\,d\beta \\
&= \frac{E}{(3N/2)-1}\,\frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{e^{\beta E}}{\beta^{(3N/2)-1}}\,d\beta \\
&= \frac{E^{(3N/2)-1/2}}{\left(\dfrac{3N}{2}-1\right)\left(\dfrac{3N}{2}-2\right)\cdots\dfrac{3}{2}\cdot\dfrac{1}{2}}\,\frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{e^{\beta E}}{\beta^{1/2}}\,d\beta
\end{aligned} \qquad (4)$$

最後の積分は $\gamma = \beta^{1/2}/i$ によって γ 平面上の実軸に沿う積分に直せる：

$$\frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{e^{\beta E}}{\beta^{1/2}}\,d\beta = \frac{1}{\pi}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-E\gamma^2}\,d\gamma = \frac{1}{\sqrt{\pi E}} \qquad (E>0) \tag{5}$$

ガンマ関数の性質 $\Gamma(1/2)=\sqrt{\pi}$, $\Gamma(z)=(z-1)\Gamma(z)$ を使うと，(4) に (5) を代入したものは (3) と同じ形に書けるから，結局 次式が得られる：

$$\Omega(E) = \begin{cases} \dfrac{V^N}{N!}\left(\dfrac{2\pi m}{h^2}\right)^{3N/2}\dfrac{E^{(3N/2)-1}}{\Gamma(3N/2)} & (E>0) \\ 0 & (E \leqq 0) \end{cases} \tag{6}$$

$E=0$ では上に求めた二つの結果で $E\to 0$ とした式の平均値を与えるが，これはどちらも 0 を与えるので，(6) に $E=0$ の場合をも書いておいた．

（注）　任意の正数 n に対し

$$\frac{1}{2\pi i}\int_{s'-i\infty}^{s'+i\infty}\frac{e^{sx}}{s^{n+1}}\,ds = \frac{1}{2\pi i}\int_C \frac{e^{sx}}{s^{n+1}}\,ds = \frac{x^n}{\Gamma(n+1)} \tag{7}$$

が成り立つ．これはむしろ Γ 関数の一般的な定義である．

【24】　古典的調和振動子 1 個の分配関数は

$$Z_1 = \frac{1}{h}\iint \exp\left[-\beta\left(\frac{p^2}{2m}+\frac{m}{2}\omega^2 q^2\right)\right]dp\,dq = \frac{1}{\beta\hbar\omega}$$

ゆえに N 個について

$$Z_N = (\beta\hbar\omega)^{-N} \tag{1}$$

状態密度は

$$\begin{aligned}\Omega(E) &= \frac{1}{2\pi i}\int_{\beta'-i\infty}^{\beta'+i\infty} e^{\beta E}(\beta\hbar\omega)^{-N}\,d\beta \qquad (\Re\beta'>0) \\ &= \frac{1}{\hbar\omega}\frac{1}{2\pi i}\int_{z'-i\infty}^{z'+i\infty} e^{zE/(\hbar\omega)}z^{-N}\,dz = \frac{1}{\hbar\omega}\left(\frac{E}{\hbar\omega}\right)^{N-1}\frac{1}{\Gamma(N)}\end{aligned} \tag{2}$$

(問題 [23] の (3) の計算に同じ)．一方，上の第 2 の形の積分 $(x \gg 1, N \gg 1)$

$$\phi(x) = \frac{1}{2\pi i}\int_{z'-i\infty}^{z'+i\infty} e^{zx}z^{-N}\,dz = \frac{1}{2\pi i}\int_{z'-i\infty}^{z'+i\infty}\exp(zx - N\log z)\,dz$$

を鞍点法で求めると，鞍点は

$$\frac{d}{dz}(zx - N\log z)\Big|_{z=z^*} = x - \frac{N}{z^*} = 0\,, \qquad \therefore \quad z^* = \frac{N}{x}$$

で決まるから，

$$\log\phi(x) \sim N - N\log N + N\log x \tag{3}$$

ゆえに (2) に対応して，

$$\log\Omega(E) \sim N\log\frac{E}{\hbar\omega} + N - N\log N \tag{4}$$

したがって

$$\log\Gamma(N) \sim N\log N - N \tag{5}$$

N に対して 1 を省略する近似で，これは

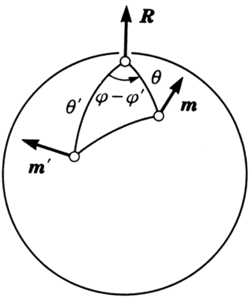
$$\log(N!) \sim N\log N - N \tag{6}$$

と同じである．

【25】 二つの双極子モーメントを表すベクトルをそれぞれ $\boldsymbol{m}, \boldsymbol{m}'$ とすれば，その間の双極子相互作用 Φ は

$$\Phi = -\boldsymbol{m}\cdot\frac{3\boldsymbol{RR} - R^2\mathbf{1}}{R^5}\cdot\boldsymbol{m}' \tag{1}$$

$$= -\frac{mm'}{R^3}\{2\cos\theta\cos\theta' - \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi-\varphi')\} \tag{2}$$



で与えられる．ここに(1)はディヤディックの形で表したもの，(2)は右図に示された角で表したものである．(例題[2]でやったように，運動量に関する積分は，角に対しては単に $\sin\theta, \sin\theta'$ の重みを与えるだけであり，しかも(2)は運動量に関係ないから，ここであらわに考えることを省く.) これらの双極子が温度 T にあってカノニカル分布をしているとすれば，その分配関数は

$$Z = \int d\omega\int d\omega'\exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)$$

$$= \iint\sin\theta\,d\theta\,d\varphi\iint\sin\theta'\,d\theta'\,d\varphi'\exp\left[-\frac{mm'}{kTR^3}\{2\cos\theta\cos\theta' - \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi-\varphi')\}\right]$$

高温 $(mm'/(kTR^3)\ll 1)$ として exp を展開して計算する．展開の1次の項は積分すると消えてしまうから，2次の項をとる．

$$\iiiint d\cos\theta\,d\cos\theta'\,d\varphi\,d\varphi'\{2\cos\theta\cos\theta' - \sin\theta\sin\theta'\cos(\varphi-\varphi')\}^2$$

$$= (2\pi)^2\int d\cos\theta\int d\cos\theta'\left(4\cos^2\theta\cos^2\theta' + \frac{1}{2}\sin^2\theta\sin^2\theta'\right)$$

$$= (4\pi)^2\times\frac{2}{3}$$

であるから，

$$Z = (4\pi)^2\left(1 + \frac{1}{3}\frac{m^2m'^2}{R^6k^2T^2} + \cdots\right) \tag{3}$$

一方，二つの双極子の間の力の平均は

$$\overline{\boldsymbol{F}} = -\overline{\frac{\partial\Phi}{\partial\boldsymbol{R}}} = -\iint d\omega\,d\omega'\frac{\partial\Phi}{\partial\boldsymbol{R}}\cdot\exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)\Big/\iint d\omega\,d\omega'\exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right)$$

$$= kT\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{R}}\log Z$$

であるから，(3)を用い

$$\overline{\boldsymbol{F}} = -2\frac{m^2m'^2}{kT}\frac{1}{R^7}\frac{\boldsymbol{R}}{R} \tag{4}$$

すなわち，二つの双極子の間には R^7 に反比例する引力がはたらく．

(注) 双極子は互いに引き合うような向きをとる確率が大きい．これから平均として引力が出る．これを Keesom の力という．

【26】 W＋R を系 S に対する熱源とみれば，§5.12 に示したように系の分布は

$$\rho(E) \propto \exp\left[\frac{1}{k}\{S_{\mathrm{W+R}}(E) - S_{\mathrm{W+R}}(0)\}\right] \tag{1}$$

で与えられる．$S_{\mathrm{W+R}}(E)$ は系 S のエネルギーが E のとき W＋R がもつエントロピーである．これは W のエントロピー S_{W} と熱源 R のもの S_{R} との和であるが，仕事源のエントロピー S_{W} は不変と考えるから，(1) は次の形に書いてよい：

$$\rho(E) \propto \exp\left[\frac{1}{k}\{S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}) - S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}^0)\}\right] \tag{2}$$

E_{R} は系 S がエネルギー E をもつとき熱源 R がもつエネルギーで，E_{R}^0 は $E=0$ のときの値である．R は S にエネルギーを E 与えるとき，W から nE だけエネルギーをもらうから，

$$E_{\mathrm{R}} = E_{\mathrm{R}}^0 - E + nE \tag{3}$$

これを (2) に代入すると次式を得る：

$$\rho(E) \propto \exp\left[\frac{1}{k}\{S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}^0 - (1-n)E) - S_{\mathrm{R}}(E_{\mathrm{R}}^0)\}\right] \tag{4}$$

あとは§5.12 の議論と同じように進めばよい．

【27】 磁場がある場合の分配関数は，与えられたハミルトニアンについて

$$\int\cdots\int \exp\left(-\frac{\mathscr{H}}{kT}\right) d\boldsymbol{p}_1 \cdots d\boldsymbol{p}_N\, d\boldsymbol{r}_1 \cdots d\boldsymbol{r}_N$$

の積分で与えられるが，$\boldsymbol{p}_1, \cdots, \boldsymbol{p}_N$ で積分すると，$(2\pi mkT)^{3N/2}$ という因子が出るだけで，$\boldsymbol{A}$ にはよらなくなってしまう．したがって自由エネルギーも磁場 $\boldsymbol{H}$ によらず，$\partial F/\partial \boldsymbol{H} = -\boldsymbol{M}$ として求められる磁化はゼロである．

【28】 N 個の粒子の座標および運動量を $x_j, p_j\ (j=1,2,\cdots,N)$ とし，相互作用のポテンシャルを $\varphi(|x_i - x_j|)$ とすると，系のハミルトニアンは次の形となる：

$$\mathscr{H} = \sum_{j=1}^{N} \frac{p_j^2}{2m_j} + \sum_{j=1}^{N-1} \varphi(x_{j+1} - x_j) \tag{1}$$

系の体積（長さ）は $L = x_N - x_1 \geqq 0$ であるから，(5.77 a) の T-p 分布の分配関数は

$$\begin{aligned} Y &= \int_0^\infty dL \int_{-\infty}^\infty \cdots \int_{-\infty}^\infty \prod_{j=1}^N \frac{dp_j}{h} \int\cdots\int \prod_{i=1}^N dx_i\, e^{-\beta(\mathscr{H}+pL)} \\ &= Q \cdot \prod_{j=1}^N \left(\frac{2\pi m_j kT}{h^2}\right)^{1/2} \end{aligned} \tag{2}$$

ただし座標についての積分は粒子系の重心が静止し，体積が L であり，さらに $x_1 \leqq x_2 \leqq \cdots \leqq x_N$ となる条件の下に実行する．(2) には L の積分があるから体積一定の条件ははずれる：

$$Q = \int_{-\infty}^\infty dx_N \int_{-\infty}^{x_N} dx_{N-1} \cdots \int_{-\infty}^{x_2} dx_1\, \delta\left(\frac{1}{M}\sum_{i=1}^N m_i x_i\right) e^{-\beta(\Sigma\varphi + pL)} \tag{3}$$

δ はDiracのデルタ関数で，$M = \sum_{i=1}^N m_i$ は系の全質量．重心の位置を座標の原点に選んだ．新しい変数 $\xi_j = x_{j+1} - x_j\ (j=1,2,\cdots,N-1)$ を導入し，デルタ関数の Fourier 分解

$$\delta(x) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty d\omega\, e^{i\omega x} \tag{4}$$

を使うと，(3) は次の形に書ける：

$$Q = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty} d\omega \int_{-\infty}^{\infty} dx_N\, e^{i\omega x_N} \prod_{j=1}^{N-1}\int_0^{\infty} \exp\left\{-\beta\,\varphi(\xi_j) - \left(\beta p + \frac{i\omega}{M}\sum_{i=1}^{j} m_i\right)\xi_j\right\} d\xi_j$$
$$= \int_{-\infty}^{\infty} d\omega\, \delta(\omega) \prod_{j=1}^{N-1}\int_0^{\infty} \exp\left\{-\beta\,\varphi(\xi) - \left(\beta p + \frac{i\omega}{M}\sum_{i=1}^{j} m_i\right)\xi\right\} d\xi$$
$$= \left[\int_0^{\infty} \exp\{-\beta\,\varphi(\xi) - \beta p\xi\}\, d\xi\right]^{N-1} \tag{5}$$

体積 L の平均値は

$$\bar{L} = -\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \log Y}{\partial p}\right)_\beta = -\frac{1}{\beta}\left(\frac{\partial \log Q}{\partial p}\right)_\beta = -\frac{N-1}{\beta}\frac{\partial \log I(\beta, p)}{\partial p} \tag{6}$$

で与えられる．ただし次のようにおいた：

$$I(\beta, p) = \int_0^{\infty} f(x)\, e^{-\beta p x}\, dx\,, \qquad f(x) = e^{-\beta\varphi(x)} \geqq 0 \tag{7}$$

これは $f(x)$ の Laplace 変換であるから，$p > 0$ で積分が収束する限り正則であり，特異点をもたない．$\bar{L}$ が圧力 p の単調関数であることを示すには，$(\partial I/\partial p)_\beta = I'$ と書いて，

$$\left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial p}\right)_\beta = -\frac{N-1}{\beta}\frac{\partial^2 \log I}{\partial p^2} = -\frac{N-1}{\beta}\frac{II'' - I'^2}{I^2} \tag{8}$$

の符号が変らないことをいえばよい．（7）によれば，$w(x) = f(x)\, e^{-\beta p x} \geqq 0$ とおくと，

$$I = \int_0^{\infty} w(x)\, dx\,, \qquad I' = \int_0^{\infty}(-\beta x)\, w(x)\, dx\,, \qquad I'' = \int_0^{\infty}(-\beta x)^2\, w(x)\, dx \tag{9}$$

したがって，I'/I は $-\beta x$ の，I''/I は $(-\beta x)^2$ の重率 $w(x)$ による平均値であるから，

$$\frac{I''}{I} - \left(\frac{I'}{I}\right)^2 = \frac{1}{I}\int_0^{\infty}\left(-\beta x - \frac{I'}{I}\right)^2 w(x)\, dx > 0 \tag{10}$$

は $-\beta x$ のゆらぎの平方を与えるもので，常に正である．これは（8）により次式を意味する：

$$\left(\frac{\partial \bar{L}}{\partial p}\right)_\beta < 0 \tag{11}$$

【29】 Pauli のスピン演算子 $\boldsymbol{\sigma}$ の成分 $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ は次の性質を満たす演算子である：

$$\sigma_x^2 = \sigma_y^2 = \sigma_z^2 = 1\,, \qquad \sigma_x\sigma_y = -\sigma_y\sigma_x = i\sigma_z\,,$$
$$\sigma_y\sigma_z = -\sigma_z\sigma_y = i\sigma_x\,, \qquad \sigma_z\sigma_x = -\sigma_x\sigma_z = i\sigma_y \tag{1}$$

$\boldsymbol{\sigma}\cdot\boldsymbol{H}$ はベクトルの内積であるから，$\boldsymbol{H}$ の方向に z 軸をとると，ハミルトニアンは

$$\mathscr{H} = -\mu_B H\sigma_z \tag{2}$$

（i） $\sigma_z{}^2 = 1$ であるから σ_z の固有値は ± 1 で，σ_z を対角化する表示では

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_y = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \qquad \sigma_z = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \tag{3}$$

この表示での密度行列 $\rho = e^{-\beta\mathscr{H}}/\mathrm{Tr}\, e^{-\beta\mathscr{H}}$ はただちに書き下せる：

$$\rho = \frac{1}{e^{\beta\mu_B H} + e^{-\beta\mu_B H}}\begin{pmatrix} e^{\beta\mu_B H} & 0 \\ 0 & e^{-\beta\mu_B H} \end{pmatrix} \tag{4}$$

σ_z の平均値は，(6.43) より

$$\bar{\sigma}_z = \mathrm{Tr}\,(\rho\sigma_z) = \frac{e^{\beta\mu_B H} - e^{-\beta\mu_B H}}{e^{\beta\mu_B H} + e^{-\beta\mu_B H}} = \tanh(\beta\mu_B H) \tag{5}$$

（ii） （3）の表示から σ_x を対角化する表示に移るには，変換

$$\begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

を行えばよい：

$$\sigma_x = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \qquad (6)$$

したがって（4）にこの変換を行えば

$$\rho = \frac{1}{e^{\beta\mu_B H} + e^{-\beta\mu_B H}} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{\beta\mu_B H} & 0 \\ 0 & e^{-\beta\mu_B H} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\tanh(\beta\mu_B H) \\ -\tanh(\beta\mu_B H) & 1 \end{pmatrix} \qquad (7)$$

この表示で σ_z は

$$\sigma_z = \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \\ -1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1/\sqrt{2} & -1/\sqrt{2} \\ 1/\sqrt{2} & 1/\sqrt{2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \qquad (8)$$

となるから，(6.43)によってその平均値を求めると，

$$\overline{\sigma_z} = \mathrm{Tr}\,\frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & -\tanh(\beta\mu_B H) \\ -\tanh(\beta\mu_B H) & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & -1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix}$$

$$= \frac{1}{2}\,\mathrm{Tr} \begin{pmatrix} \tanh(\beta\mu_B H) & -1 \\ -1 & \tanh(\beta\mu_B H) \end{pmatrix} = \tanh(\beta\mu_B H) \qquad (9)$$

となって（5）に一致する．これは平均値（trace）が表示によらない（注1参照）ことから当然である．

(注1)　行列 A にユニタリー変換 ($UU^* = 1,\ U^* = U^{-1}$) を施し，$A' = UAU^{-1}$ としたとき，$\mathrm{Tr}\,A = \mathrm{Tr}\,A'$ が成り立つ：

$$\because \quad a'_{ik} = \sum_l \sum_m u_{il} a_{lm} u^*_{mk}, \qquad \sum_i a'_{ii} = \sum_i \sum_l \sum_m u_{il} u^*_{mi} a_{lm} = \sum_l \sum_m \delta_{lm} a_{lm} = \sum_l a_{ll}$$

(注2)　$\sigma_z^2 = 1$ であるから，

$$e^{\beta\mu_B H\sigma_z} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} (\beta\mu_B H)^n \sigma_z^n = \sum_{n\ \text{even}} \frac{1}{n!} (\beta\mu_B H)^n + \sum_{n\ \text{odd}} \frac{1}{n!} (\beta\mu_B H)^n \sigma_z$$

$$= \cosh(\beta\mu_B H) + \sigma_z \sinh(\beta\mu_B H)$$

としてよい．$\mathrm{Tr}\,1 = 2,\ \mathrm{Tr}\,\sigma_z = 0,\ \mathrm{Tr}\,\sigma_z^2 = 2$ により，

$$\mathrm{Tr}\,e^{\beta\mu_B H\sigma_z} = 2\cosh(\beta\mu_B H), \qquad \mathrm{Tr}\,\sigma_z e^{\beta\mu_B H\sigma_z} = 2\sinh(\beta\mu_B H),$$

$$\overline{\sigma_z} = \mathrm{Tr}\,\sigma_z e^{\beta\mu_B H\sigma_z} / \mathrm{Tr}\,e^{\beta\mu_B H\sigma_z} = \tanh(\beta\mu_B H)$$

が得られる．このようにあらわな表示を用いない計算の仕方は便利である．

【30】　定義 (6.41)（いま規格化因子 Z^{-1} を省く）により，

$$\langle q'|e^{-\beta\mathscr{H}}|q''\rangle = \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta E_n}\,\psi_n(q')\,\psi_n(q'')$$

$$= \left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2} \frac{e^{(\xi'^2+\xi''^2)/2}}{\pi} \iint_{-\infty}^{\infty} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-2uv)^n}{n!}\, e^{-(n+1/2)\beta\hbar\omega} e^{-u^2+2i\xi' u} e^{-v^2+2i\xi'' v}\,du\,dv$$

ここに与えられた積分表示を用いた．n についての和をとると，積分記号の中は

$$e^{-\beta\hbar\omega/2} \exp\{-u^2 + 2i\xi' u - v^2 + 2i\xi'' v - 2uve^{-\beta\hbar\omega}\}$$

という形になる．ここで一般的な積分公式（$a_{jk}=a_{kj}$ とする）

$$\int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_j^n\sum_k^n a_{jk}x_jx_k+i\sum_k^n b_kx_k\right]dx_1\cdots dx_n$$

$$=\frac{(2\pi)^{n/2}}{[\det(A)]^{1/2}}\exp\left\{-\frac{1}{2}\sum A^{-1}{}_{jk}b_jb_k\right\} \tag{1}$$

($\det(A)$ は行列 $(a_{jk})=A$ に対する行列式，$A^{-1}{}_{jk}$ は (a_{jk}) の逆行列 A^{-1} の要素，すなわち $AA^{-1}=A^{-1}A=1$．この証明は（注）を見よ）を用いると，

$$A=2\begin{pmatrix}1 & e^{-\beta\hbar\omega}\\ e^{-\beta\hbar\omega} & 1\end{pmatrix},\qquad \det(A)=4(1-e^{-2\beta\hbar\omega}),$$

$$A^{-1}=\frac{1}{2(1-e^{-2\beta\hbar\omega})}\begin{pmatrix}1 & -e^{-\beta\hbar\omega}\\ -e^{-\beta\hbar\omega} & 1\end{pmatrix}$$

であるから，

$$\langle q'|e^{-\beta H}|q''\rangle$$

$$=\left(\frac{m\omega}{\pi\hbar}\right)^{1/2}\frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{(1-e^{-2\beta\hbar\omega})^{1/2}}\exp\left[\frac{1}{2}(\xi'^2+\xi''^2)-\frac{1}{(1-e^{-2\beta\hbar\omega})}(\xi'^2-2\xi'\xi''e^{-\beta\hbar\omega}+\xi''^2)\right]$$

$$=\left[\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\right]^{1/2}\exp\left[-\frac{1}{2}(\xi'^2+\xi''^2)\coth(\beta\hbar\omega)+\frac{\xi'\xi''}{\sinh(\beta\hbar\omega)}\right]$$

$$=\left[\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\right]^{1/2}\exp\left[-\frac{m\omega}{4\hbar}\left\{(q'+q'')^2\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}+(q'-q'')^2\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right\}\right] \tag{2}$$

のように計算される．ここに

$$\tanh(\beta\hbar\omega/2)=\{\cosh(\beta\hbar\omega)-1\}/\sinh(\beta\hbar\omega)=\sinh(\beta\hbar\omega)/\{1+\cosh(\beta\hbar\omega)\}$$

を用いた．$\beta\hbar\omega\ll 1$ では $\sinh(\beta\hbar\omega)\to\beta\hbar\omega$，$\tanh(\beta\hbar\omega/2)\to\beta\hbar\omega/2$ により，（2）は

$$\langle q'|e^{-\beta H}|q''\rangle\to\left(\frac{m}{2\pi\hbar^2\beta}\right)^{1/2}\exp\left[-\frac{\beta m\omega^2}{8}(q'+q'')^2-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(q'-q'')^2\right]$$

$$=\exp\left(-\frac{\beta m\omega^2}{2}q'^2\right)\cdot\delta(q'-q'') \tag{3}$$

となる．ここに

$$\lim_{a\to\infty}\sqrt{\frac{a}{2\pi}}\,e^{-a(x-y)^2/2}=\delta(x-y) \tag{4}$$

を用いた．

（注） 公式（1）の証明： ベクトル $(x_1,\cdots,x_n)=\boldsymbol{x}$, $(b_1,\cdots,b_n)=\boldsymbol{b}$ 等と書く．

$$A\boldsymbol{y}=\boldsymbol{b},\qquad \boldsymbol{y}=A^{-1}\boldsymbol{b}$$

なるベクトル $\boldsymbol{y}$ を導入し，$\boldsymbol{x}=\boldsymbol{z}+i\boldsymbol{y}$ とおくと，（1）の exp の肩は

$$-\frac{1}{2}(\boldsymbol{x}A\boldsymbol{x})+i(\boldsymbol{b}\boldsymbol{x})=-\frac{1}{2}((\boldsymbol{z}+i\boldsymbol{y})A(\boldsymbol{z}+i\boldsymbol{y}))+i(\boldsymbol{b}(\boldsymbol{z}+i\boldsymbol{y}))$$

$$=-\frac{1}{2}(\boldsymbol{z}A\boldsymbol{z})-i(\boldsymbol{z}A\boldsymbol{y})+i(\boldsymbol{b}\boldsymbol{z})+\frac{1}{2}(\boldsymbol{y}A\boldsymbol{y})-(\boldsymbol{b}\boldsymbol{y})$$

$$= -\frac{1}{2}(\boldsymbol{z}A\boldsymbol{z}) - \frac{1}{2}(\boldsymbol{b}A^{-1}\boldsymbol{b})$$

に変換される．したがって，積分変数を $x_1, \cdots, x_n$ から $z_1, \cdots, z_n$ に変換すると，(1)の左辺は

$$\exp\left[-\frac{1}{2}\sum_j\sum_k A^{-1}{}_{jk}b_ib_k\right]\int\cdots\int\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_i\sum_k a_{ik}z_iz_k\right)dz_1\cdots dz_n$$

となる．適当な直交変換 $z_i = \sum_k t_{ik}\zeta_k$ によって 2 次形式 $\sum_i\sum_k a_{ik}z_iz_k = \boldsymbol{z}A\boldsymbol{z}$ を主軸形 $\sum \alpha_i\zeta_i^2$ の形に変換することができる．このとき $dz_1\cdots dz_n = d\zeta_1\cdots d\zeta_n$ が成り立つので，上の積分は $\prod_{i=1}^n(2\pi/\alpha_i)^{1/2}$ になるが，一方，

$$\alpha_1\cdots\alpha_n = A \text{ の固有値の積} = \det(A)$$

であるから結局 (1) が証明される．

【31】 密度行列を用いれば，

$$\langle q^2\rangle = Z^{-1}\,\mathrm{Tr}\,(e^{-\beta\mathscr{H}}q^2) = Z^{-1}\int dq\cdot q^2\langle q|e^{-\beta\mathscr{H}}|q\rangle \tag{1}$$

$$\langle p^2\rangle = Z^{-1}\int dq'\left[\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q'}\right)^2\langle q'|e^{-\beta\mathscr{H}}|q''\rangle\right]_{q''=q'} \tag{2}$$

$$Z = \mathrm{Tr}\,e^{-\beta\mathscr{H}} = \int dp\,\langle q|e^{-\beta\mathscr{H}}|q\rangle \tag{3}$$

と書かれる．(2)の積分記号の中は q' について微分を行い，その後で q'' を q' とおき($p^2e^{-\beta\mathscr{H}}$ の対角要素)，それを積分するという意味である．前問の結果を用いると，まず，

$$Z = \int_{-\infty}^{\infty}\left\{\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\right\}^{1/2}\exp\left[-\frac{m\omega}{\hbar}q^2\tanh\frac{\beta\hbar\omega}{2}\right]dq$$

$$= \left\{\frac{m\omega}{2\pi\hbar\sinh(\beta\hbar\omega)}\right\}^{1/2}\left\{\frac{\pi\hbar}{m\omega\tanh(\beta\hbar\omega/2)}\right\}^{1/2} = \frac{1}{2\sinh(\beta\hbar\omega/2)} = \frac{e^{-\beta\hbar\omega/2}}{1-e^{-\beta\hbar\omega}} \tag{4}$$

は当然の結果である．

$$\int_{-\infty}^{\infty}x^2e^{-ax^2/2}\,dx\Big/\int_{-\infty}^{\infty}e^{-ax^2/2}\,dx = -2\frac{d}{da}\log\left(\int_{-\infty}^{\infty}e^{-ax^2/2}\,dx\right) = -2\frac{d}{da}\log\sqrt{\frac{2\pi}{a}} = \frac{1}{a} \tag{5}$$

により，(1) は

$$\langle q^2\rangle = \frac{\hbar}{2m\omega}\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2} \tag{6}$$

あるいは

$$\frac{1}{2}m\omega^2\langle q^2\rangle = \frac{1}{4}\hbar\omega\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2} = \frac{1}{2}\langle\mathscr{H}\rangle, \qquad \langle\mathscr{H}\rangle = \frac{\hbar\omega}{2}\coth\frac{\beta\hbar\omega}{2} \tag{7}$$

(2) も微分を実行し，初等的に計算できる．結果は (7) にならえば，

$$\frac{1}{2m}\langle p^2\rangle = \frac{1}{2}\langle\mathscr{H}\rangle, \qquad \langle p^2\rangle = m\langle\mathscr{H}\rangle \tag{8}$$

(7)，(8) はエネルギーが運動エネルギーと位置エネルギーに平均的に等分されることを意味する当然の結果である．

【32】

$$\mathscr{H}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q'},\ q'\right)\varphi_l(q') = E_l\,\varphi_l(q') \tag{1}$$

は q 表示における Schrödinger 方程式，$\varphi_l(q')$ は規格化された固有関数，E_l は固有値である．密度行列の q 表示は，定義 (6.41) によって，

$$\langle q'|e^{\beta\mathscr{H}}|q''\rangle = \sum_l e^{-\beta E_l}\,\varphi_l(q')\,\varphi_l{}^*(q'') \tag{2}$$

であるが，$\exp(-\beta\mathscr{H}) = \sum_{n=0}^{\infty}(-\beta)^n\mathscr{H}^n/n!$ によって（1）をくり返して適用すればすぐわかるように，

$$\exp\left\{-\beta\mathscr{H}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial q'},\ q'\right)\right\}\cdot\varphi_l(q') = e^{-\beta El}\,\varphi_l(q') \tag{3}$$

ゆえに（2）は形式的に

$$\langle q'|e^{-\beta\mathscr{H}}|q''\rangle = \exp\{-\beta\mathscr{H}(q')\}\sum_l\varphi_l(q')\,\varphi_l{}^*(q'') = \exp\{-\beta\mathscr{H}(q')\}\,\delta(q'-q'') \tag{4}$$

のように書かれる．$\sum_l\varphi_l(q')\,\varphi_l{}^*(q'')$ は普通の意味では収束しないが，これは Dirac の δ 関数とみてよいからである．なぜなら，$\varphi_l\ (l=1,2,\cdots)$ が（与えられた境界条件を満たす関数空間に対して）完全系をつくるならば，任意の関数 $f(q)=\sum_l c_l\,\varphi_l(q)$ に対して

$$\int\sum_l\varphi_l(q')\,\varphi_l{}^*(q'')\,dq''\,f(q'') = f(q') \tag{5}$$

が成り立つからである（(5) はデルタ関数の定義にほかならない）．

自由粒子について，デルタ関数を

$$\delta(\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{x}'') = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3\int_{-\infty}^{\infty}e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{x}'')}\,d\boldsymbol{k}$$

によって表すと，

$$\begin{aligned}\langle\boldsymbol{x}'|e^{-\beta p^2/(2m)}|\boldsymbol{x}''\rangle &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left(\frac{\beta\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial\boldsymbol{x}'^2}\right)\cdot e^{i\boldsymbol{k}(\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{x}'')}\,d\boldsymbol{k}\\ &= \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3\int_{-\infty}^{\infty}\exp\left[-\frac{\beta\hbar^2}{2m}\boldsymbol{k}^2+i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{x}'')\right]d\boldsymbol{k}\\ &= \left(\frac{m}{2\pi\beta\hbar^2}\right)^{3/2}\exp\left[-\frac{m}{2\beta\hbar^2}(\boldsymbol{x}'-\boldsymbol{x}'')^2\right]\end{aligned}$$

（例題［7］参照）．

（注）（4）のように書けば $\delta(q'-q'')=\sum_l\varphi_l(q')\,\varphi_l{}''(q'')$ の関数列 $\{\varphi_l\}$ は，完全系である限り，何でもよい．必ずしも（1）の固有関数には限らない．それは（5）が一般に成り立つことから明らかである．したがってまた，(4) の形に表した密度行列の表現では基底に使う関数系は何であっても（たとえば平面波でも）よい．

【33】 問題 [32] の（注）に注意したように，密度行列の $\boldsymbol{r}$ 表示を求める際の直交関数列としては完全系である限り何をとってもよい．いま，粒子は L^3 の箱の中にあり，境界条件として周期条件をおくとすれば，平面波

$$L^{-3N/2}\exp\left\{\sum_{j=1}^{N}i\boldsymbol{k}_j\cdot\boldsymbol{r}_j\right\}\qquad(k_{jx}=2\pi n_{jx}/L,\ \cdots) \tag{1}$$

が直交関数系をなすから，

$$\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}'')\equiv\delta(\boldsymbol{r}_1'-\boldsymbol{r}_1'')\,\delta(\boldsymbol{r}_2'-\boldsymbol{r}_2'')\cdots\delta(\boldsymbol{r}_N'-\boldsymbol{r}_N'')$$
$$=L^{-3N}\sum_{\boldsymbol{k}_1}\cdots\sum_{\boldsymbol{k}_N}\exp\left\{\sum_{j=1}^{N}i\boldsymbol{k}_j\cdot(\boldsymbol{r}_j'-\boldsymbol{r}_j'')\right\}$$
$$\to\ \frac{1}{(2\pi)^{3N}}\int\cdots\int d\boldsymbol{k}_1\cdots d\boldsymbol{k}_N\exp\left\{\sum_j i\boldsymbol{k}_j\cdot(\boldsymbol{r}_j'-\boldsymbol{r}_j'')\right\} \tag{2}$$

これは $L\to\infty$ の極限である．以下これを用いる．したがって，

$$\langle\boldsymbol{r}'|e^{-\beta\mathscr{H}}|\boldsymbol{r}''\rangle=\exp\left[-\beta\left\{\sum_j\frac{1}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_j'}\right)^2+V(\boldsymbol{r}_1',\cdots,\boldsymbol{r}_N')\right\}\right]\cdot\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}'')$$
$$=\frac{1}{(2\pi)^{3N}}\int\cdots\int d\boldsymbol{k}_1\cdots d\boldsymbol{k}_N\exp\left[-\sum_j\frac{\beta}{2m}\left(\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_j'}\right)^2-\beta\,V(\boldsymbol{r}')\right]$$
$$\times\exp\left\{\sum_{j=1}^{N}i\boldsymbol{k}_j\cdot(\boldsymbol{r}_j'-\boldsymbol{r}_j'')\right\} \tag{3}$$

ここで

$$\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}e^{ikx}\phi(x)=e^{ikx}\left(k+\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\phi(x) \tag{4}$$

$$\therefore\quad f\left(\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)e^{ikx}\phi(x)=e^{ikx}f\left(k+\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\phi(x) \tag{5}$$

に注意する．（5）は（4）をくり返して

$$\left(\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^2e^{ikx}\,\phi(x)=\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}e^{ikx}\left(k+\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)\phi(x)=e^{ikx}\left(k+\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^2\phi(x)$$
$$\left(\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^n e^{ikx}\,\phi(x)=e^{ikx}\left(k+\frac{1}{i}\frac{\partial}{\partial x}\right)^n\phi(x)$$

が得られることから導かれる．（5）を（3）に適用すると，

$$\langle\boldsymbol{r}'|e^{-\beta\mathscr{H}}|\boldsymbol{r}''\rangle=\frac{1}{(2\pi)^{3N}}\int\cdots\int d\boldsymbol{k}_1\cdots d\boldsymbol{k}_N\exp\left\{\sum_{j=1}^{N}i\boldsymbol{k}_j\cdot(\boldsymbol{r}_j'-\boldsymbol{r}_j'')\right\}$$
$$\times\exp\left[-\sum_j\frac{\beta}{2m}\left(\hbar\boldsymbol{k}_j+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_j'}\right)^2-\beta\,V(\boldsymbol{r}')\right] \tag{6}$$

ここで $\hbar\boldsymbol{k}_j=\boldsymbol{p}_j$ （この $\boldsymbol{p}_j$ は演算子でなく，普通の数）とおくと，（6）は

$$\langle\boldsymbol{r}'|e^{-\beta\mathscr{H}}|\boldsymbol{r}''\rangle=\frac{1}{h^{3N}}\int\cdots\int d\boldsymbol{p}_1\cdots d\boldsymbol{p}_N\exp\left\{\sum\frac{i\boldsymbol{p}_j}{\hbar}\cdot(\boldsymbol{r}_j'-\boldsymbol{r}_j'')\right\}$$
$$\times\exp\left[-\sum_j\frac{\beta}{2m}\left(\boldsymbol{p}_j+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_j'}\right)^2-\beta\,V(\boldsymbol{r}')\right] \tag{7}$$

となる．分配関数を求めるには $\boldsymbol{r}_j'=\boldsymbol{r}_j''$ とおき，（7）を $\boldsymbol{r}_1',\cdots,\boldsymbol{r}_N'$ について全空間にわたって積分するのであるが，$\hbar\to0$ の極限をとると，（7）の最後の因子は

$$\lim_{\hbar\to0}\exp\left[-\sum_j\frac{\beta}{2m}\left(\boldsymbol{p}_j+\frac{\hbar}{i}\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_j'}\right)^2-\beta\,V(\boldsymbol{r}')\right]=\exp\left\{-\sum_j\frac{\beta}{2m}\boldsymbol{p}_j^2-\beta\,V(\boldsymbol{r}')\right\} \tag{8}$$

となるから，（7）の trace の $\hbar\to0$ での極限値は

$$\lim_{\hbar\to0}Z=\lim_{\hbar\to0}\int\cdots\int d\boldsymbol{r}_1\cdots d\boldsymbol{r}_N\langle\boldsymbol{r}|e^{-\beta\mathscr{H}}|\boldsymbol{r}\rangle$$

$$= \int \cdots \int d\boldsymbol{r}_1 \cdots d\boldsymbol{r}_N \frac{1}{h^{3N}} \int \cdots \int d\boldsymbol{p}_1 \cdots d\boldsymbol{p}_N \exp\left[-\sum_j \frac{\beta}{2m} \boldsymbol{p}_j{}^2 - \beta\ V(\boldsymbol{r}) \right]$$

$$= Z_{\mathrm{cl}} \tag{9}$$

となって，古典的分配関数に一致する．

(注) これは，量子論的な考え方が，$h \to 0$ の極限で古典統計力学に一致することの証明である．これで位相空間を h^{3N} の単位で測って量子論的な状態の数に対応させる根拠が判明する．同種粒子の不可弁別性からくるもう一つの因子 $1/N!$ を導くには，(1) の代りに粒子の対称性を考慮した波動関数列，

$$\varphi(\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!\, n_1!\, n_2! \cdots}} \sum_P \theta(P)\, P \prod_j (e^{i\boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{r}_j'}/L^{3/2}) \tag{10}$$

を用いなければならない．ここに P は粒子の番号をつけかえる置換で，$\boldsymbol{r}_1', \cdots, \boldsymbol{r}_N'$ の組だけにつき番号を入れかえる．$\theta(P)$ は Bose 統計では常に 1，Fermi 統計では P の偶奇にしたがい ± 1 である．また，$n_{\boldsymbol{k}} \cdots$ は $\boldsymbol{k}$ の状態にある粒子の数である．(10) から (2) に相当するデルタ関数をつくると，粒子の対称性を考えたとき (2) に代るべき量子力学的デルタ関数として，

$$\delta_q(\boldsymbol{r}' - \boldsymbol{r}'') = \frac{1}{N!} \sum \theta(P)\, P\, \delta(\boldsymbol{r}_1' - \boldsymbol{r}_2'')\, \delta(\boldsymbol{r}_2' - \boldsymbol{r}_2'') \cdots \delta(\boldsymbol{r}_N' - \boldsymbol{r}_N'') \tag{11}$$

となることが証明される．この証明は Fermi 統計の場合は (10) が行列式であることから容易であるが，Bose 統計では少しめんどうである．これを用い，(3) 以下と同様に計算すると，結局 $\hbar \to 0$ の極限では，(11) の第 1 項 ($P = 1$ の項) しか残らないことになり，したがって (9) の結果に $1/N!$ が掛かるだけのことになる．この証明の詳細は省く．

第7章　気体の統計熱力学

本章では主として，理想気体および理想気体に近い実在気体の熱力学的な問題を取扱う．これは著しい低温，高圧の場合を除き，普通の温度，普通の圧力の範囲においての実際の気体によく当てはまる．この場合，分子の重心運動について量子効果はほとんど無視され，分子間の力の影響も第2ビリアル係数による補正の程度までを考慮すればよい．問題のA，Bはこの範囲である．不完全気体の一般的なクラスター展開のような進んだ応用は，Cにいくらか触れる程度に止める．

基　礎　事　項

§7.1　理想気体の分配関数

気体分子の質量を m とすれば (5.95) の条件，$N/V \ll (2\pi mkT)^{3/2}/h^3$ が満たされ，かつ十分密度が小さく分子相互の力が無視される限りは，Fermi粒子，Bose粒子の区別なく，Boltzmann統計が適用され，分配関数は

$$Z_N(T, V) = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2} \frac{V^N}{N!} j(T)^N = \frac{1}{N!} f^N \tag{7.1}$$

で与えられる．ここに f は分子1個の分配関数，j は分子1個の内部自由度に関する分配関数である．1 mol当りの自由エネルギー $\bar{F}$，内部エネルギー $\bar{U}$，化学ポテンシャル（Gibbs自由エネルギー）$\bar{G}$，定積モル比熱 $\bar{C}_V$ は，それぞれ

$$\bar{F} = -RT\log\left\{\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\frac{V}{N_L}\right\} - RT - RT\log j(T) \tag{7.2a}$$

$$\bar{G} = RT\left[\log\left\{\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}}\frac{p}{kT}\right\} - \log j\right] \tag{7.2b}$$

$$\bar{U} = \frac{3}{2}RT + \bar{U}_i, \qquad \bar{U}_i = -RT^2\frac{\partial}{\partial T}\log j \tag{7.2c}$$

$$\bar{C}_V = \frac{3}{2}R + \bar{C}_i, \qquad \bar{C}_i = R\frac{\partial}{\partial T}\left(-T^2\frac{\partial}{\partial T}\log j\right) \tag{7.2d}$$

ここに $\bar{U}_i$，$\bar{C}_i$ はそれぞれ内部自由度に関するエネルギー，およびモル比熱である．

§7.2 気体分子の内部自由度と分配関数

$$j(T) = \sum_l g_l\, e^{-\varepsilon_l/kT} \tag{7.3}$$

ここに ε_l は重心運動以外についての分子1個のエネルギー，l はその量子状態を示す量子数，g_l はその縮重度である．

分子の内部自由度に関しては，(1) 電子状態，(2) 原子核の状態，(3) 分子全体としての回転運動，(4) 分子内部の振動 の4種のものが考えられる．これらは厳密にいえば，相互に関係しあうが，近似的には多くの場合，別々に考えることができる．ここでは，単原子分子，2原子分子，多原子分子のおのおのに対してそのような近似として普通に用いられる公式をあげておく．

I．単原子分子　例 He，Ne，Ar など．普通，電子群は閉殻を作り，かつ最低状態とそのすぐ上の励起状態とのエネルギー差は大きいから，電子状態としては最低状態にあり，その縮重度 $g_e = 1$ である（特別な高温，あるいはイオン化している場合等は必ずしもそうでない）．原子核のスピンを s_n とすればその向きについての縮重度は $g_n = 2s_n + 1$ である．したがって，普通

$$j = g_e \times g_n = 2s_n + 1 \tag{7.4}$$

II．2原子分子　電子状態は，多くの場合，最低状態では縮重せず，かつ，励起エネルギーが大きいから，分配関数に対して $g_e = 1$ を与えるだけである．しかし場合によっては最低状態で有限な角運動量をもち，それによる縮重度が残ることもあるし（例 O_2，$g_e = 3$），励起状態が比較的小さいエネルギーをもち，それらを考慮する必要があることもある．

振動は回転による遠心力の影響を受けるが，あまり高温度でない限りはそれを無視して，振動と回転を別々に考えてよい．原子核の状態と回転とは，異核分子では独立であるが，等核分子では Fermi 統計，または Bose 統計の制約のために密接に関連する．以上により，2原子分子の j は普通 次の形に書かれる：

$$j = g_e\, g_{\mathrm{nuc}} r(T)\, v(T) \qquad \text{(異核分子 AB)} \tag{7.5a}$$

$$= g_e\, j_{\mathrm{nuc-rot}}(T)\, v(T) \qquad \text{(等核分子 AA)} \tag{7.5b}$$

$$\cong \frac{1}{2} g_e\, g_{\mathrm{nuc}} r_c(T)\, v(T) \qquad \text{(等核分子，高温)} \tag{7.5c}$$

ここに

$$\left.\begin{aligned} g_e &= \text{最低電子状態の縮重度，普通 } g_e = 1 \\ g_{\text{nuc}} &= \text{核スピンによる縮重度} = (2s_A+1)(2s_B+1) \qquad (\text{AB 分子}) \\ &\qquad\qquad\qquad\qquad\quad = (2s_A+1)^2 \qquad (\text{AA 分子}) \end{aligned}\right\} \quad (7.6)$$

$$v(T) = \text{振動分配関数}^{*}(\text{振動数 }\nu)$$

$$= \frac{e^{-\Theta_v/2T}}{1-e^{-\Theta_v/T}} \equiv \left(2\sinh\frac{\Theta_v}{2T}\right)^{-1} \qquad \left(\Theta_v = \frac{h\nu}{k}\right) \quad (7.7)$$

$$r(T) = \text{回転分配関数}^{**}(\text{慣性能率 } I)$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\exp\left\{-l(l+1)\frac{h^2}{8\pi^2 IkT}\right\}$$

$$= \sum_{l=0}^{\infty}(2l+1)\,e^{-l(l+1)\Theta_r/T} \qquad (\Theta_r = h^2/(8\pi^2 Ik)) \quad (7.8)$$

$$r_c(T) = \text{半古典的回転分配関数}(\text{高温 } h^2/(8\pi^2 IkT) \ll 1 \text{ における近似})$$

$$= \frac{8\pi^2 IkT}{h^2} = \frac{T}{\Theta_r} \qquad (\text{例題［1］，問題［3］参照}) \quad (7.9)$$

等核分子 AA に対し，核スピンを s_n として

1）A 核が Fermi 粒子 $\left(s_n = \text{半奇数}：\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \cdots\right)$ ならば（例 H_2，$s_n = 1/2$），

$$j_{\text{nuc-rot}} = s_n(2s_n+1)r_{\text{even}} + (s_n+1)(2s_n+1)r_{\text{odd}} \quad (7.10\text{a})$$

2）A 核が Bose 粒子（$s_n = $ 整数：$0, 1, 2, \cdots$）ならば（例 D_2，$s_n = 1$），

$$j_{\text{nuc-rot}} = (s_n+1)(2s_n+1)r_{\text{even}} + s_n(2s_n+1)\,r_{\text{odd}} \quad (7.10\text{b})$$

ただし，

$$r_{\text{even}} = \sum_{l=0,2,4,\cdots}^{\infty}(2l+1)\exp\left\{-\frac{l(l+1)h^2}{8\pi^2 IkT}\right\} \quad (7.11\text{a})$$

$$r_{\text{odd}} = \sum_{l=1,3,\cdots}^{\infty}(2l+1)\exp\left\{-\frac{l(l+1)h^2}{8\pi^2 IkT}\right\} \quad (7.11\text{b})$$

（注意） 等核分子の場合に，核スピンと回転とが切離せず，(7.10 a)，(7.10 b)のように面倒になるのは，核スピンと回転状態とを記述する波動関数が量子力学の原理により，二つの核の置換について Fermi 粒子ならば符号を変えること（反対称）を，また Bose 粒子ならば符号を変えないこと（対称）を要求されるからである．回転の波動関数は，l が偶数なら対称，l が奇数なら反対称であるが，l が与えられると，二つの核のスピン波動関数は粒子

---

* 振動のエネルギー準位は $\varepsilon_n = \left(n+\frac{1}{2}\right)h\nu$，$n = 0, 1, 2, \cdots$

** 2 原子分子のように主慣性能率 $(I, I, 0)$ をもつ回転子のエネルギー準位は，$\varepsilon_j = j(j+1)h^2/(8\pi^2 I)$．準位 j は $(2j+1)$ 重に縮重している．

の性質に応じて対称あるいは反対称でなければならない．スピン s_n をもつ二つの核の合成スピンについて，全体で $(2s_n+1)^2$ 個の独立なスピン状態のうち，$(s_n+1)(2s_n+1)$ 個は対称，$s_n(2s_n+1)$ 個は反対称である．以上を考慮して(7.10 a)，(7.10 b)が得られる．* 実際には，H_2，D_2 以外の分子では I が大きいため，普通 高温近似 (7.5 c) で十分であるが，H_2，D_2 の場合には**オルソ水素** ($j=$ 奇数)，**パラ水素** ($j=$ 偶数)，**オルソ重水素** ($j=$ 偶数)，**パラ重水素** ($j=$ 奇数) の区別が重要になる．

III．多原子分子　多くの場合，電子状態としては最低状態だけを考えればよい．また，慣性能率はかなり大きいから，普通，回転運動は古典的に取扱ってよい (高温近似)．そのため，同種原子核を含む場合にも，量子力学的な波動関数の対称性の要求 (Fermi 統計，あるいは Bose 統計に当るもの) は，簡単に**対称数** γ による補正としてよい．(7.5 c) の拡張として，多原子分子の分配関数は，普通に成り立つ近似として，

$$j = g_e \frac{g_{\text{nuc}} \cdot r(T)}{\gamma} v(T) \tag{7.12}$$

で与えられる．ここに

g_e ＝ 最低電子状態の縮重度

$$g_{\text{nuc}} = \text{原子核スピンによる縮重度} = \prod (2s_n+1) \tag{7.13}$$

$r(T)$ ＝ 回転分配関数(古典的，高温近似，A, B, C を主慣性能率として)

$$= \pi^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 AkT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 BkT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2 CkT}{h^2}\right)^{1/2} \quad \text{(問題 [4])} \tag{7.14}$$

$v(T)$ ＝ 振動分配関数(基準振動数を ν_i ($i=1,2,\cdots,3n-6$, $n=$ 原子の数)として)

$$= \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-(1/2)h\nu_i/kT}}{1-e^{-h\nu_i/kT}} = \prod_{i=1}^{3n-6} \frac{e^{-\Theta_i/2T}}{1-e^{-\Theta_i/T}} \qquad \left(\Theta_i = \frac{h\nu_i}{k}\right) \tag{7.15}$$

γ ＝ 対称数

分子が同種原子核をいくつか含む場合，それらが区別できないため，分子を回転する際に同一と見なされる配置を何回かくり返してとる．この数を対称数と定義する．ただし，直線状多原子分子 (例 CO_2) は (7.14) ではなく，(7.9) により取扱わなければならない．

---

* 1個の核のスピン状態を表す独立な関数を f_1，…，f_m ($m=2s_n+1$) とすると，2個の核 1，2 について対称なスピン関数は $f_i(1)f_j(2)+f_j(1)f_i(2)$ の形のもの，反対称なスピン関数は $f_i(1)f_j(2)-f_j(1)f_i(2)$ の形のものである．前者は $m(m+1)/2$ 個，後者は $m(m-1)/2$ 個ある．

§7.3　混合理想気体

あまり低温度高密度でなければ，混合気体も理想気体として取扱ってよい．体積 V の中に A，B，… 種の分子が N_A，N_B，… 個あるとき，全体の分配関数は

$$Z_{N_A,N_B,\cdots}(V,\ T)=\prod_{A,B,\cdots}\left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3N_A/2}\frac{V^{N_A}}{N_A!}(j_A)^{N_A}\equiv\prod_{A,B,\cdots}\frac{f_A{}^{N_A}}{N_A!} \tag{7.16}$$

ここに f_A，f_B，… はそれぞれの分子 1 個の分配関数，j_A，j_B，… はそれぞれの分子の内部自由度に関する分配関数．これから導かれる自由エネルギーその他は (4.16) 等の形をもつ．ここに Gibbs 自由エネルギーだけをあげておく：

$$G=\sum N_A\mu_A=\sum n_A\bar{G}_A \qquad (n_A = \text{モル数})$$

$$\mu_A=-kT\left[\log\left\{\frac{(2\pi m_A kT)^{3/2}}{h^3}\frac{kT}{p}\right\}+\log j_A-\log\frac{N_A}{N}\right] \tag{7.17}$$

ただし，$p=NkT/V=$ 全圧力，$N=\sum N_A=$ 分子総数．

§7.4　分子間相互作用

実在の気体では，分子相互の間に力が作用し，そのために理想気体とは異なって，たとえば (1.18) のような状態方程式で記述する必要が起こる．厳密にいえば，分子間の力は分子の回転，振動などの内部運動とからみ合っているが，そこまで考えると計算は非常に複雑になるから，普通には，そのような効果は無視し，内部自由度に関する分配関数は変らないとして，分子の重心運動に対する分子間力の影響だけを考慮する．この近似では，分配関数は (7.1) の代りに（N 個の同種分子から成る気体として）

$$Z_N(T,\ V)=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2}j(T)^N\cdot Q_N \tag{7.18}$$

となる．ここに Q_N は，分子の重心運動を古典的に取扱う位置分配関数 (6.32)

$$Q_N=\frac{1}{N!}\int\cdots\int e^{-U(\boldsymbol{r}_1,\boldsymbol{r}_2,\cdots)/kT}d\boldsymbol{r}_1\cdots d\boldsymbol{r}_N \tag{7.19}$$

である．分子間の相互作用はポテンシャル $U(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N)$ で表されるとする．普通，簡単な近似として，相互作用は二つの粒子の間にはたらく作用の和として，

$$U=\sum_{(i,j)\text{の組}}u(r_{ij}) \tag{7.20}$$

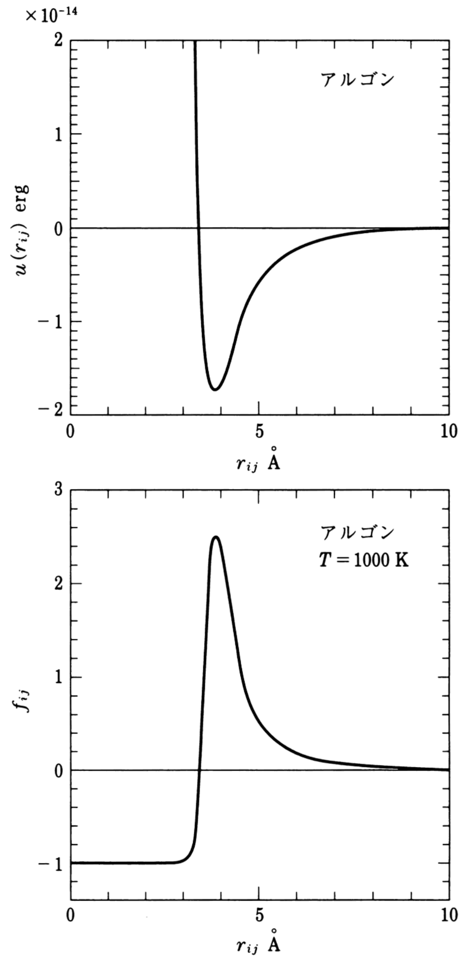
の形を仮定することが多い．ここに r_{ij} は i 番分子と j 番分子の距離で，力を中心力

と仮定している（これらはもちろん正確ではない．単原子分子の場合を除き，力は一般に分子の向きにも関係し，中心力ではないし，また (7.20) も厳密には正しくない．しかし，適当な u を用いればこれらの仮定をおいても実際をかなり説明できる場合が多い）．

u の形は理論的にも求められるはずであるが，半経験式として種々の形が用いられている．特に有名なものはLennard - Jones のポテンシャル

$$u(r) = \frac{A}{r^n} - \frac{B}{r^m} \qquad (m < n) \tag{7.21}$$

である．ここに m は普通 6 と仮定される．n は 11 ないし 13．



7 - 1 図

§7.5† クラスター展開

位置分布関数の展開　N 個の分子の配置 $(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2, \cdots, \boldsymbol{r}_N)$ に関する確率分布関数は，(7.20) を仮定すれば，

$$F\{N\} = Q_N{}^{-1} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) = Q_N{}^{-1} \prod_{(ij)} \exp\left\{-\frac{u(r_{ij})}{kT}\right\} \tag{7.22}$$

で与えられる．ここで

$$\left.\begin{aligned} e^{-u(r_{ij})/kT} &= 1 + f_{ij} \\ f_{ij} &= e^{-u(r_{ij})/kT} - 1 \end{aligned}\right\} \tag{7.23}$$

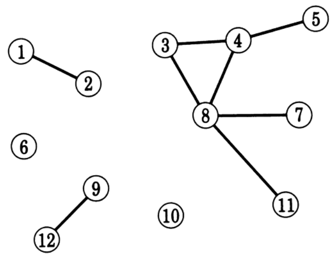
と定義する．$u(r_{ij})$ は 7 - 1 図の（上）のような関数なので，f_{ij} は 7 - 1 図の（下）のように，r_{ij} が分

子間力の到達距離より大きいときには0，分子間に強い斥力がはたらく所（分子がぶつかり合う所）では -1，その間では正の値をとる．

(7.23) により

$$e^{-U/kT}=\prod_{ij}(1+f_{ij})$$
$$=1+\sum_{i<j}f_{ij}+\sum\sum f_{ij}f_{i'j'}+\cdots \tag{7.24}$$

クラスターへの分解　(7.24)のような展開の一般項は何個かの f の積であるが，f_{ij} のおのおのに対して，分子 i，j を結合線で結ぶと，そのような一般項は，孤立した分子，2個結ばれた分子群，3個結ばれた分子群等々のグラフで表される（7-2図）．これらの連結した分子群のおのおのを**クラスター**といい，分子 l 個を含むものをサイズ l のクラスターという．(7.24) の一つの展開項は全体で N 個の分子をサイズ l のクラスター m_l 個 $(l=1,2,\cdots)$ に分け，そのクラスターのおのおのの中に特定の結合を入れた一つのグラフに対応する．



$(f_{12}\,f_{34}\,f_{45}\,f_{38}\,f_{48}\,f_{78}\,f_{8,11}\,f_{9,12})$

7-2 図

ここに

$$N=\sum_{l=1}^{N}lm_l \tag{7.25}$$

(7.24) のすべての項は，(1)　$(m_1,m_2,\cdots,m_N)$ を (7.25) の条件のもとであらゆる方法で選び，(2)　1，…，N の分子をあらゆる方法でクラスター（サイズ l のクラスター m_l 個ずつの集り）に分け，(3)　さらにおのおののクラスターの中でクラスターをこわさない範囲であらゆるやり方で結合線を入れることによって尽される．

クラスター積分　　サイズ l のクラスターについて，

$$b_l=\frac{1}{l!\,V}\int\cdots\int\sum_{\substack{\text{結合の入れ}\\\text{方について}}}\left(\prod f_{ij}\right)dr_1\cdots dr_l \tag{7.26}$$

をクラスター積分と定義する．上に述べたことにより，分子1，…，N が特定のやり方でクラスターに分解されたとき，これを分子座標について積分すれば，

$$\prod_l (l!\, Vb_l)^{m_l}$$

が得られる．(7.24) の展開を積分したものは

$$\sum_{\substack{\{m\}\text{の選び方} \\ \sum lm_l=N}} \frac{N!}{\prod_l (l!)^{m_l} m_l!} \prod_l (l!\, Vb_l)^{m_l} = N! \sum_{\{m_l\}\text{の選び方}} \prod_l \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!} \tag{7.27}$$

となる．ここに $N!\Big/\left\{\prod_{l=1}^{N}(l!)^{m_l} m_l!\right\}$ は $\{m_l\}$ が与えられたとき総数 N 個の分子をサイズ l のクラスター m_l 個の集りに分割する方法の総数である．

大分配関数　(7.19)，(7.27) により，

$$Q_N = \sum_{\substack{\{m_l\}\text{の選び方} \\ \sum_{l=1}^{N} m_l=N}} \prod_{l=1}^{N} \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!} \tag{7.28}$$

いま，化学ポテンシャル μ（絶対活動度 $\lambda=\exp(\mu/kT)$）が与えられているグランドカノニカル分布を考え，その分配関数を求めると，

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \lambda^N Z_N = \sum_{N=0}^{\infty} \left\{\lambda \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} j\right\}^N Q_N \tag{7.29}$$

(7.28) を入れ，その和についての制限 $\sum_{l=1}^{N} lm_l = N$ は $\sum_{N=0}^{\infty}$ があることによって除かれることを考慮し，

$$\lambda \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} j = \zeta \tag{7.30}$$

とおけば，

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\substack{\{m_l\}\text{の選び方} \\ \sum lm_l=N}} \zeta^{\sum lm_l} \prod_{l=1}^{N} \frac{(Vb_l)^{m_l}}{m_l!}$$

$$= \prod_{l=1}^{\infty} \sum_{m_l=0}^{\infty} \frac{1}{m_l!} (Vb_l\zeta^l)^{m_l} = \exp\left(V \sum_{l=1}^{\infty} b_l \zeta^l\right) \tag{7.31}$$

が得られる．

状態方程式　(7.31) により

$$\frac{p}{kT} = \sum_{l=1}^{\infty} b_l \zeta^l \tag{7.32}$$

$$N = \lambda \frac{\partial \log \Xi}{\partial \lambda} = \zeta \frac{\partial \log \Xi}{\partial \zeta} = V \sum_{l=1}^{\infty} lb_l \zeta^l$$

$$\therefore \quad \frac{N}{V} \equiv \frac{1}{v} = \sum_{l=1}^{\infty} l b_l \zeta^l \tag{7.33}$$

ビリアル展開　(7.32), (7.33) の連立式から, ζ を消去すると,

$$p = \frac{kT}{v}\left(1 - \sum_{s=1}^{\infty} \frac{s}{s+1} \beta_s v^{-s}\right) \tag{7.34}$$

というビリアル展開式が得られる. ここに β_s は既約クラスター積分とよばれる. この証明は面倒であるから, 参考書 (J. E. Mayer and M. G. Mayer ; Statistical Mechanics, John Wiley & Sons, Chapter 13 以下) にゆずり, ここには記さない.

例　　題

【1】 異核 2 原子分子の回転運動に関する分配関数 $r(T)$ (7.8) に対し, Euler - Maclaurin の総和公式を用いて, 高温度におけるその近似式 (Θ_r/T での展開式) を求めよ. これを HCl 分子に適用し ($\Theta_r = \hbar^2/(2Ik) = 15.02\,\mathrm{K}$), $T = 300.4\,\mathrm{K}$ における r の値を計算し, 古典的な値, $r = T/\Theta_r$ と比較せよ.

【解】 異核 2 原子分子の回転分配関数は (7.8) により次式で与えられる：

$$r(T) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left\{-\frac{\hbar^2 l(l+1)}{2IkT}\right\} \equiv \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) \exp\left\{-\frac{\Theta_r}{T} l(l+1)\right\} \tag{1}$$

この級数は普通 数値計算によって値を求めるが, 高温 $T \gg \Theta_r$ では Euler - Maclaurin の総和公式を使う. $0 \leqq x < \infty$ で無限回微分可能な関数 $f(x)$ に対して,

$$\sum_{n=0}^{\infty} f(n) = \int_0^{\infty} f(x)\,dx + \frac{1}{2} f(0) - \frac{1}{12} f'(0) + \frac{1}{720} f'''(0) - \frac{1}{30240} f^{\mathrm{V}}(0) + \cdots \tag{2}$$

であるから*, $f(x) = (2x+1)\exp\{-x(x+1)\sigma\}$, $\sigma = \Theta_r/T$ とおけば,

$$\int_0^{\infty} f(x)\,dx = \int_0^{\infty} (2x+1)\,e^{-x(x+1)\sigma}\,dx = \frac{1}{\sigma}\int_0^{\infty} e^{-\xi}\,d\xi = \frac{T}{\Theta_r} \tag{3}$$

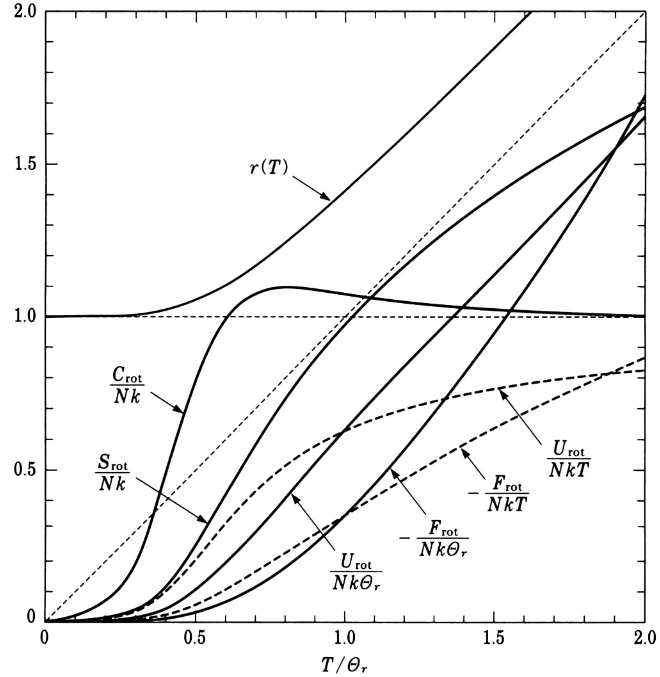
$f(0) = 1$, $f'(0) = 2 - \sigma$, $f'''(0) = -12\sigma + 12\sigma^2 - \sigma^3$, $f^{\mathrm{V}} = 120\sigma^2 - 180\sigma^3 + 30\sigma^4 - \sigma^5$, … となり,

$$\begin{aligned} r(T) &= \frac{1}{\sigma} + \frac{1}{3} + \frac{\sigma}{15} + \frac{4\sigma^2}{315} + O(\sigma^3) \\ &= \frac{T}{\Theta_r}\left\{1 + \frac{1}{3}\frac{\Theta_r}{T} + \frac{1}{15}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2 + \frac{4}{315}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^3 + O\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^4\right\} \end{aligned} \tag{4}$$

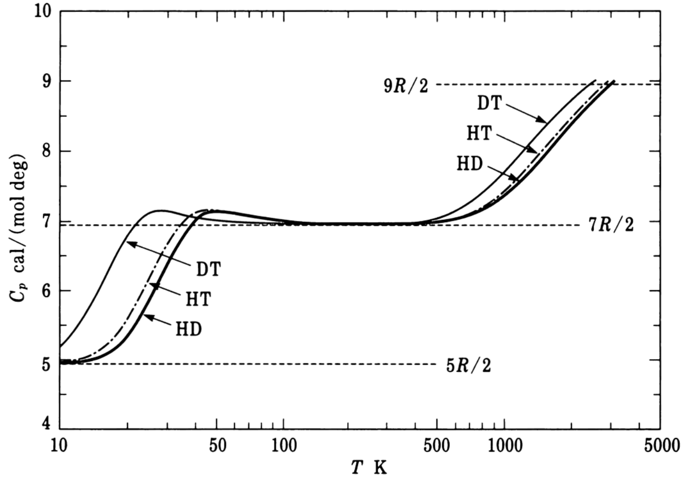
を得る (Mulholland の式). (3) は古典分配関数になっている (問題 [3] 参照).

---

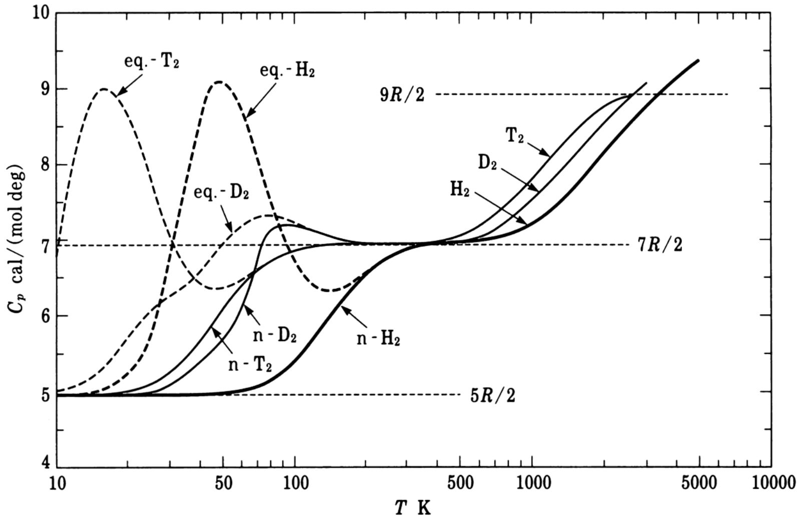
* たとえば, 河田竜夫 著「応用数学概論 I」(岩波全書), 37 頁参照.


r(T)
C_rot / Nk
S_rot / Nk
U_rot / NkT
− F_rot / NkT
− F_rot / NkΘ_r
U_rot / NkΘ_r
T/Θ_r
0
0.5
1.0
1.5
2.0

7 - 3 図


9R/2
7R/2
5R/2
DT
HT
HD
C_p cal/(mol deg)
T K
10
50
100
500
1000
5000
4
5
6
7
8
9
10

7 - 4 図



7-5 図

HCl では $\Theta_r = 15.02\,\mathrm{K}$ であるから，$T = 300.4\,\mathrm{K}$ では $\sigma = 1/20$．古典分配関数は $r_{\mathrm{class}} = 20$ となる．（4）によれば，{ }内の第 2 項までで $r = 20.3333\cdots$，第 3 項までで $r = 20.33666\cdots$，第 4 項までで $r = 20.336698\cdots$ である．

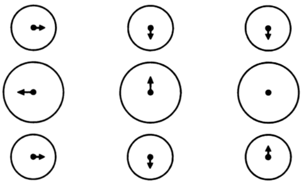
（注 1） 低温 $T \ll \Theta_r$ では（1）の級数を直接数値計算すればよい．7-3 図に異核 2 原子分子の分配関数および熱力学関数の回転運動による部分を示す（問題［5］参照）．

（注 2） 低温 $T \ll \Theta_r$ の領域が観測にかかるのは HD，HT，DT の場合である．7-4 図にこれらの定圧モル比熱のグラフを示す．また参考のために 7-5 図に H_2，D_2，T_2 に対するものを示す．

【2】 炭酸ガスを理想気体とみて，0°C，1 atm における Helmholtz 自由エネルギー，エントロピー，定積モル比熱を計算せよ．ただし炭酸ガス分子は分子量 44.010 の O-C-O 型の直線状分子で，慣性モーメント $I = 71.67 \times 10^{-40}$ g cm^2 の剛体として回転運動するものとし，分子の内部振動は基準振動が波数にして $\bar{\nu}_1 = 667.3 = \bar{\nu}_2$，$\bar{\nu}_3 = 1383.3$，$\bar{\nu}_4 = 2439.3$ cm^{-1} の調和振動と考えるものとする．基底電子状態は $^1\Sigma_g^+$ で縮重していない．

（注） $\bar{\nu}_1$，$\bar{\nu}_2$ は O-C-O 分子が曲がって直線状からはずれる振動（O-C-O 軸に垂直な二つの方向に対するもの），$\bar{\nu}_3$ は C が一方の O に近づく振動，$\bar{\nu}_4$ は二つの O が同時に C に近づく振動に対応する（7-6 図）．

【解】 分配関数は(7.1)，(7.12)によって与えられる．CO_2 分子の質量は $m = 44.010 \times 1.65963 \times 10^{-24} = 0.7304 \times 10^{-22}$ g であるから，0°C（∴ $kT = 3.771 \times 10^{-14}$ erg,



7-6 図

$kT/(hc) = 189.90\ \mathrm{cm}^{-1}$, $RT = 2.271 \times 10^{10}$ erg/mol), 1 atm (= 1.01325×10^6 erg/cm³) では，並進運動による部分は

$$\bar{F}_{\text{trans}} = -RT\left[\log\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{kT}{p}\right\}+1\right]$$
$$= -RT \times (4.673 + 1)$$
$$= -1.0612 \times 10^{11}\ \text{erg/mol}$$
$$= -2536\ \text{cal/mol} \qquad (1)$$

$$\bar{S}_{\text{trans}} = R\left[\log\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{kT}{p}\right\}+\frac{5}{2}\right]$$
$$= R \times (4.673 + 2.500)$$
$$= 59.64 \times 10^7\ \text{erg/(mol deg)}$$
$$= 14.254\ \text{cal/(mol deg)} \qquad (2)$$

$$\bar{C}_{\text{trans}} = \frac{3}{2}R = 1.2471 \times 10^8\ \text{erg/(mol deg)} = 2.981\ \text{cal/(mol deg)} \qquad (3)$$

回転運動による部分に対しては，$\Theta_r = \hbar^2/(2Ik) = 40.26 \times 10^{-40} \div (71.67 \times 10^{-40}) = 0.5617$ K であるから，古典分配関数 (7.9) を使ってよい．(7.12) の対称数 γ は 2 であるから，

$$\bar{F}_{\text{rot}} = -RT\log\frac{r(T)}{\gamma} = -RT\log\frac{T}{\gamma\Theta_r} = -RT \times 5.494$$
$$= -1.2477 \times 10^{11}\ \text{erg/mol} = -2982\ \text{cal/mol} \qquad (4)$$

$$\bar{S}_{\text{rot}} = R\left(\log\frac{T}{\gamma\Theta_r}+1\right) = R \times (5.494 + 1)$$
$$= 53.99 \times 10^7\ \text{erg/(mol deg)} = 12.905\ \text{cal/(mol deg)} \qquad (5)$$

$$\bar{C}_{\text{rot}} = R = 8.314 \times 10^7\ \text{erg/(mol deg)} = 1.9872\ \text{cal/(mol deg)} \qquad (6)$$

内部振動の特性温度は $\Theta_1 = hc\bar{\nu}_1/k = \Theta_2 = 1.4387 \times 667.3 = 960.0$ K，$\Theta_3 = hc\bar{\nu}_3/k = 1990.1$ K，$\Theta_4 = hc\bar{\nu}_4/k = 3509$ K ($\Theta_1/T = 3.514$，$\Theta_3/T = 7.284$，$\Theta_4/T = 12.844$) となるから，(7.15) より

$$\bar{F}_{\text{vib}} = -RT\log v(T) = -RT\sum_{i=1}^{4}\left\{-\frac{\Theta_i}{2T}-\log\left(1-e^{-\Theta_i/T}\right)\right\}$$
$$= -RT(-13.578 + 0.061) = 3.070 \times 10^{11}\ \text{erg/mol} = 7337\ \text{cal/mol} \qquad (7)$$

$$\bar{S}_{\text{vib}} = R\sum_{i=1}^{4}\left\{-\log\left(1-e^{-\Theta_i/T}\right)+\frac{\Theta_i/T}{e^{\Theta_i/T}-1}\right\}$$
$$= R(0.0612 + 0.2211)$$
$$= 2.3470 \times 10^7\ \text{erg/(mol deg)}$$
$$= 0.5610\ \text{cal/(mol deg)} \qquad (8)$$

$$\bar{C}_{\text{vib}} = R\sum_{i=1}^{4}\frac{(\Theta_i/T)^2 e^{\Theta_i/T}}{(e^{\Theta_i/T}-1)^2}$$
$$= R \times 0.8177$$
$$= 6.798 \times 10^7\ \text{erg/(mol deg)}$$
$$= 1.6249\ \text{cal/(mol deg)} \qquad (9)$$

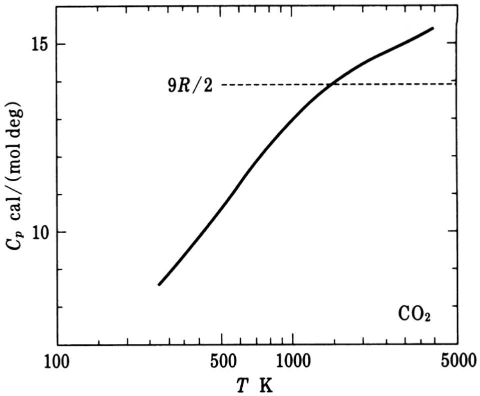
CO_2分子の基底電子状態は縮重していないから，電子分配関数からの寄与はない．したがって(1)(4)(7)，(2)(5)(8)，(3)(6)(9)の和を作ると求める熱力学関数の値が得られる．

$\bar{F} = 1819\,\mathrm{cal/mol}$

$\bar{S} = 27.720\,\mathrm{cal/(mol\,deg)}$

$\bar{C}_V = 6.593\,\mathrm{cal/(mol\,deg)}$

(注)　7-7図にCO_2の定圧モル比熱の温度依存性を示す．



7-7 図

【3】 $AB \rightleftarrows A + B$ にしたがって解離反応を行う分子ABの気体がある．熱平衡状態におけるそれぞれの濃度（単位体積当りの分子数）n_A，n_B，n_{AB} については，質量作用の法則

$$\frac{n_{AB}}{n_A n_B} = K(T) = \frac{Vf_{AB}}{f_A f_B}\,e^{w_0/kT} = \left[\frac{(m_A + m_B)h^2}{2\pi m_A m_B kT}\right]^{3/2} \frac{j^0{}_{AB}}{j^0{}_A j^0{}_B}\,e^{w_0/kT}$$

が成り立つことを示せ．ここに f_A，… は各分子1個の分配関数，V は容器の容積，$j^0{}_A$，… は各分子1個当りの内部自由度分配関数であるが，エネルギーの原点を各分子の基底状態（振動の零点エネルギーを除く）に選ぶ．$w_0 = \varepsilon^0{}_A + \varepsilon^0{}_B - \varepsilon^0{}_{AB}$ はそのエネルギー原点の差である．

【解】 体積 V の容器の中に，各分子がそれぞれ N_A，N_B，N_{AB} 個ずつ存在する状態の分配関数は(7.16)：

$$Z(N_A, N_B, N_{AB}, V, T) = \frac{f_A{}^{N_A} f_B{}^{N_B} f_{AB}{}^{N_{AB}}}{N_A!\,N_B!\,N_{AB}!} \qquad (1)$$

で与えられるが，これはその状態の実現確率に比例する．平衡状態での分子数は最も確からしい分配，すなわち（1）を最大ならしめる N_A，N_B，N_{AB} の値であるから，

$$\log Z(N_A, N_B, N_{AB}) = \sum_{\alpha=A,B,AB} \{N_\alpha \log f_\alpha - N_\alpha \log N_\alpha + N_\alpha\} = \max. \qquad (2)$$

の条件で決まる．ただしこれには

$$\left.\begin{aligned} \text{A の総数} &= N_A + N_{AB} = \mathrm{const} \\ \text{B の総数} &= N_B + N_{AB} = \mathrm{const} \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

なる付加条件がある．（2），（3）から

$$\delta \log Z = \delta N_A \cdot \log(f_A/N_A) + \delta N_B \cdot \log(f_B/N_B) + \delta N_{AB} \cdot \log(f_{AB}/N_{AB}) = 0 \qquad (4)$$

$$\delta N_A + \delta N_{AB} = 0, \qquad \delta N_B = \delta N_{AB} = 0 \qquad (5)$$

（5）により（4）は

$$\delta \log Z = \{-\log(f_A/N_A) - \log(f_B/N_B) + \log(f_{AB}/N_{AB})\}\,\delta N_{AB} = 0$$

$$\therefore \quad \frac{N_{AB}}{N_A N_B} = \frac{f_{AB}}{f_A f_B} \qquad \text{あるいは} \qquad \frac{n_{AB}}{n_A n_B} = \frac{Vf_{AB}}{f_A f_B} \equiv K$$

ここで，

$$f_A = \left(\frac{2\pi m_A kT}{h^2}\right)^{3/2} Vj^0{}_A e^{-\varepsilon^0{}_A/kT}$$

等とおけば，$m_{AB} = m_A + m_B$ を考慮して，K の最後の形が得られる．

（注）内部自由度分配関数 j に振動の零点エネルギーを含めない（(7.7)の代りに $\prod(1 - e^{-\Theta_v/T})$ を用いる）ならば，$w = \varepsilon^0{}_A + \varepsilon^0{}_B - \varepsilon^0{}_{AB} + \frac{1}{2}\sum(h\nu_A + h\nu_B - h\nu_{AB})$ となる．これは 0 K における反応のエネルギー変化に等しい．

演　習　問　題

〔A〕

【1】アルゴンを理想気体と見なし，その並進運動に関する分配関数，Helmholtz 自由エネルギー，内部エネルギー，エントロピーおよび分子 1 個当りの化学ポテンシャルの数値を 300 K，1 atm，1 cm^3 に対して計算せよ．アルゴンの原子量は 39.94 である．

【2】ヘリウム原子の最低電子状態は $^1S_0$ で，次の励起状態 $^3S_1$ とのエネルギー差は 159843 cm^{-1} である．6000 K において，ヘリウムガス中の励起状態にある原子の割合はどのくらいか．

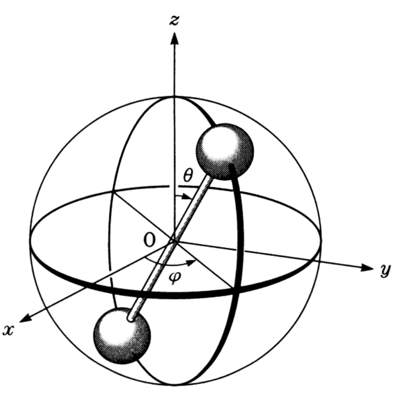
（注）$^1S_0$，$^3S_1$ は原子の状態を示す記号である．特に左肩の数字はスピン多重度を表す．いまの場合，1，3 はそれぞれの状態の縮重度 g_e に当る．

【3】2 原子分子の回転運動は古典力学によれば二つの角 θ，φ で定められ，これらに対応する正準共役な運動量を p_θ，p_φ とするとき，運動エネルギーは

$$\varepsilon_{rot} = \frac{1}{2I} p_\theta{}^2 + \frac{1}{2I\sin^2\theta} p_\varphi{}^2$$

で与えられる．分子の分配関数の回転運動による部分は古典的には次式で与えられることを示せ：

$$r(T) = \frac{2IkT}{\hbar^2} \qquad (7.9)$$



またエントロピーおよび比熱の対応する部

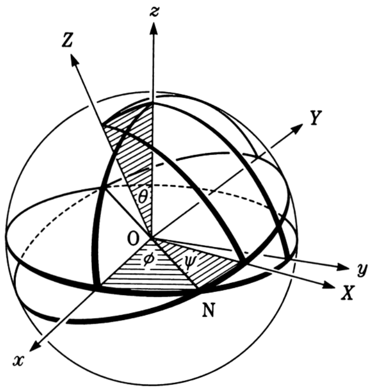
分を求めよ．

【4】 主慣性モーメント(A, B, C)をもつ回転体のハミルトニアンは

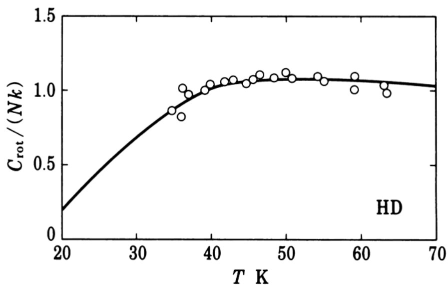
$$\mathscr{H} = \frac{1}{2A\sin^2\theta}\{(p_\phi - \cos\theta\, p_\psi)\cos\psi - \sin\theta\sin\psi\, p_\theta\}^2 + \frac{1}{2B\sin^2\theta}\{(p_\phi - \cos\theta\, p_\psi)\sin\psi + \sin\theta\cos\psi\, p_\theta\}^2 + \frac{1}{2C}p_\psi^2$$

で与えられる．ただしθ，ϕ，ψはEulerの角である．これにより多原子分子の回転分配関数の古典的近似を導け．

（ヒント： p_θ，p_ϕ，p_ψについて順次に積分を実行せよ．）



【5】 右図はHD分子の回転運動による比熱の結果を示す．回転分配関数の高温展開の式（例題［1］参照）を用いて，この回転比熱の曲線が極大をもつことを説明せよ．



【6】 高温においてH_2ガスの中でオルソ水素分子とパラ水素分子の数の比はいくらか．D_2ガスの場合はどうか．

（注） オルソは核スピンによる重率の大きい方をいう．Hの核スピンは1/2，Dの核スピンは1である．

【7】 水素分子のパラ，オルソの状態の間の変化は遅いので，それぞれを分離することが可能である．低温度における比熱を計算し，パラ水素の方が大きい比熱をもつことを示せ．

【8】 NH_3分子の気体の300 Kにおけるモル比熱を計算せよ．ただし，理想気体と見なされるものとし，分子の主慣性モーメントは

$$A = 4.44\times10^{-40}\,\mathrm{cm^2\,g}, \qquad B = C = 2.816\times10^{-40}\,\mathrm{cm^2\,g}$$

で，基準振動数は次の通りとする．

$$\tilde{\nu}_1 = 3337\,\mathrm{cm^{-1}}$$

$$\tilde{\nu}_2 = 950\,\mathrm{cm^{-1}}$$

$$\tilde{\nu}_3 = 3444\,\mathrm{cm}^{-1} \quad (2\text{ 重に縮重})$$

$$\tilde{\nu}_4 = 1627\,\mathrm{cm}^{-1} \quad (2\text{ 重に縮重})$$

【9】 O_2 分子の第 1 励起電子準位による酸素ガスの Helmholtz 自由エネルギーへの補正項を計算せよ．

ただし第 1 励起準位 ${}^1\Delta_g$（縮重度 $g_e = 2$）と基底準位 ${}^3\Sigma_{g^-}$（縮重度 $g_e = 3$）とのエネルギー差は $7824\,\mathrm{cm}^{-1}$ とし，温度は 5000 K とする．

【10】 5000 K における 2 原子分子気体 N_2 の解離 $N_2 \rightleftarrows 2N$ の平衡定数 $K_p = p^2{}_{N}/p_{N_2}$ を計算せよ．

ただし，N_2 分子の回転および振動の特性温度は $\Theta_r = 2.84\,\mathrm{K}$，$\Theta_v = 3.35 \times 10^3\,\mathrm{K}$ とし，解離エネルギーは $D_0 = 169.3\,\mathrm{kcal/mol}$（振動の零点エネルギーの補正を含む）とする．なお N_2 分子の基底電子状態は縮重していないが，N 原子は電子スピンによって 4 重に縮重している．

【11】 $D_2 + H_2 \rightleftarrows 2HD$ という反応の平衡定数を統計力学的に計算せよ．ただし分子回転については古典的近似が用いられるほど高温であるとする．

【12】 $HCl + DBr \rightleftarrows DCl + HBr$ のような反応では，十分高温になると平衡定数が 1 となることを示せ．

【13】 ビリアル定理（第 6 章 問題［6］参照）を用い，実在気体の圧力の式

$$p = \frac{kT}{v}\left[1 + \frac{1}{2v}\int_0^\infty \{1 - e^{-u(r)/kT}\}\,4\pi r^2\,dr + o\!\left(\frac{1}{v}\right)\right] \qquad \left(v = \frac{V}{N}\right)$$

を導け，ただし $u(r)$ は分子間の力のポテンシャルで距離 r だけの関数であるとする．

〔B〕

【14】 二つの主慣性モーメントが等しいような分子（対称なコマ）のエネルギー準位は，量子力学によると，

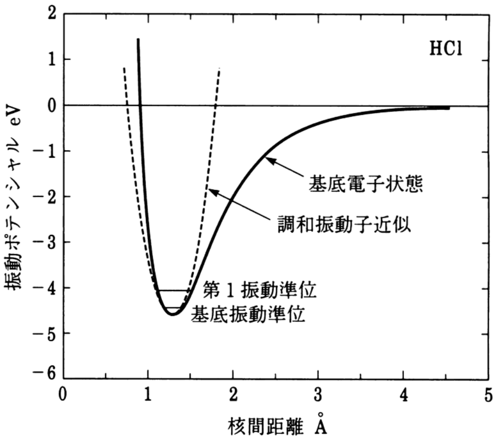
$$\varepsilon_{l,\lambda,m} = \frac{h^2}{8\pi^2}\left\{\frac{l(l+1)}{A} + \lambda^2\left(\frac{1}{C} - \frac{1}{A}\right)\right\}$$

で与えられる．ここに A，A，C が慣性モーメントの主値，l，λ，m は量子数で，m は $-l$ から l まで，λ も $-l$ から l までの整数値をとるが，m については縮重している．このような分子の回転分配関数を求め，特に高温度におけるその古典的極限を計算せよ．

【15】 2 原子分子の振動に対するポテンシャルは図（次頁）のような形をもつため，振動が大きいときには非調和振動となる．その場合のエネルギーを

$$\varepsilon_n = \left(n + \frac{1}{2}\right)h\nu - x_e\left(n + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu$$
$$(n = 0, 1, 2, \cdots)$$

と近似する．振動による比熱に対する非調和性の影響を x_e について1次まで求めよ．



【16】 メタン CH_4 の気体について次の問に答えよ：

（i） 分子内振動の自由度はいくつか．

（ii） 回転および核スピンについての分配関数を与えよ（高温の近似で）．

(iii) 化学定数を求めよ．

(vi) HをDで置換した系列 CH_4，CH_3D，CH_2D_2，CHD_3，CD_4 の熱力学関数の相違として考えなければならない因子はどんなことか．

【17】 分子間ポテンシャルは同位元素間では変らないとすると，分子の内部運動についても古典的近似が成り立つような高温度では，気体反応を利用して同位元素の分離をすることは不可能であることを示せ．

【18】 分子間ポテンシャルが，(a) $u(r) = a/r^n (n > 0)$ で与えられる場合，(b) $u(r) = \infty\ (r < a)$，$u(r) = -u_0 = 一定 < 0\ (a < r < b)$，$u(r) = 0\ (r > b)$ で与えられる場合について第2ビリアル係数を求め，また Joule - Thomson 係数を計算し，これを考察せよ．

〔C〕

【19】 ある金属表面に H_2 が吸着されるとH原子に分解する．吸着量と H_2 の圧力との関係を導け．

【20】 $N\ (\gg 1)$ 個の同等な古典粒子（内部構造は考えない）の体系がある．体積を V，$v = V/N$ とし，$v^{-n} F_n(x_1, y_1, z_1, \cdots, z_n)\, dx_1 \cdots dz_n$ は N 個の粒子のうち n 個が区間 $(x_1, x_1 + dx_1)$，…，$(z_n, z_n + dz_n)$ 内の座標をもつ確率とする．粒子間に2体力がはたらくとすれば次の関係が成り立つことを示せ：

$$e^{-\mu/kT}=\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}v\left[1+\sum_{n=1}^{N}\frac{1}{n!v^n}\int\cdots\int F_n(x_1,\cdots,z_n)\prod_{i=1}^{n}f_{0i}\,dx_1\cdots dz_n\right]$$

ただし，m は粒子の質量，μ は化学ポテンシャルで，また 0 分子と i 分子間の分子間力のポテンシャルを u_{0i} とするとき，$f_{0i}=\exp(-u_{0i}/kT)-1$ である．

【21】 実在気体の Helmholtz 自由エネルギー F，Gibbs 自由エネルギー G，エントロピー S，内部エネルギー U，エンタルピー H，定積比熱 C_v，定圧比熱 C_p について，理想気体からの はずれの最低次の補正項を求めよ．

（ヒント： (7.31)，(7.30) から出発せよ．）

【22】 3 個の分子を含むクラスター積分 b_3 ((7.26) 式) の形をあらわに記し，それが $b_3=\frac{1}{2}\beta_1{}^2+\frac{1}{3}\beta_2$ と書かれることを示せ．ただし β_1，β_2，… は既約クラスター積分で，$\beta_1=\frac{1}{V}\iint f_{12}\,d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2$，$\beta_2=\frac{1}{2V}\iiint f_{12}f_{23}f_{31}\,d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2\,d\boldsymbol{r}_3$ で定義される．

問 題 解 答

【1】 (7.1)，(7.2) によれば，並進運動に関する部分は

$$\mu_{\text{trans}}=\frac{G_{\text{trans}}}{N}=kT\log\left\{\frac{p}{kT}\left(\frac{h^2}{2\pi mkT}\right)^{3/2}\right\}=kT\,\chi(T,p) \qquad (1)$$

$$\frac{F_{\text{trans}}}{N}=kT(\chi-1),\qquad \frac{U_{\text{trans}}}{N}=\frac{3}{2}kT,\qquad \frac{S_{\text{trans}}}{N}=k\left(\frac{5}{2}-\chi\right) \qquad (2)$$

$$Z_{\text{trans}}=\exp\{-N(\chi-1)\} \qquad (3)$$

によって求められる．$T=300\,\text{K}$ では $kT=4.1408\times10^{-14}\,\text{erg}$，$\log(kT)=-30.81506$．$p=1\,\text{atm}=1.01325\times10^6\,\text{erg/cm}^3$ では $\log p=13.82868$ であるから，$\log\{p/(kT)^{5/2}\}=90.86633$，したがって $\log\hbar=-62.11702$，$\log\{h^3/(2\pi)^{3/2}\}=-183.59424$ を使うと，

$$\chi(300\,\text{K},\ 1\,\text{atm})=-92.72791-\frac{3}{2}\log m=-10.59475-\frac{3}{2}\log\frac{m}{m^*} \qquad (4)$$

を得る.* ただし，m は g で測り，$m^*=1.65963\times10^{-24}\,\text{g}$ は原子量 1 に対応する質量である．

アルゴンの原子量は 39.94 であるから，(4) により $\chi=-16.126$，(1) に代入して $\mu_{\text{trans}}=-0.6677\times10^{-12}\,\text{erg}$，(2) に代入して $F_{\text{trans}}/N=-0.7092\times10^{-12}\,\text{erg}$，$S_{\text{trans}}/N=1.8808\times10^{-15}\,\text{erg/deg}$，$U_{\text{trans}}/N=0.6211\times10^{-13}\,\text{erg}$，(3) に代入して $Z_{\text{trans}}=\exp(17.126\times N)$ を得る．1 cm³ 中に入っている原子数は $N=pV/(kT)=2.447\times10^{19}$ であるから，$F_{\text{trans}}=-1.7354\times10^7\,\text{erg}$，$S_{\text{trans}}=4.6023\times10^4\,\text{erg/deg}$，$U_{\text{trans}}=1.5598\times10^6\,\text{erg}$，$Z_{\text{trans}}=\exp(4.189\times10^{20})=10^{10^{20}\times10^{0.26}}$ となる．

---

* 以上の数値は，ここの計算にはこんな桁数を出すことは無意味であるが，他の計算に利用する便を考慮してくわしく出しておいた．

【2】 温度 T の熱平衡状態において，1個の気体分子がその内部エネルギー ε_l の状態 l にある確率 $P(l)$ は

$$P(l) = g_l \, e^{-\varepsilon_l/kT}/\, j(T) \qquad (1)$$

で与えられる．ここに g_l は状態 l の縮重度，$j(T)$ は内部自由度分配関数である．いま問題にするのは ${}^1S_0\,(l=0)$ と ${}^3S_1\,(l=1)$ の二つの状態だけで，そのほかの状態はもっとエネルギーが高く，それらにある確率は無視される．それぞれの縮重度は 1，3 であることを考慮すれば，（1）は

$$P({}^3S_1) = 3e^{-\varepsilon_1/kT}/\{1+3e^{-\varepsilon_1/kT}\} \qquad (2)$$

としてよい．$\varepsilon_1 = 159843\,\mathrm{cm}^{-1}$，$T = 6000\,\mathrm{K}$ に対して $e^{-\varepsilon_1/kT} = e^{-2.3\times10^5/T} \cong e^{-38.3} \cong 2.1 \times 10^{-11}$ で極めて小さい．（2）の分母の第2項は無視してよいから，求める確率は，ほぼ 6×10^{-11} の程度にすぎない．

【3】 古典統計によれば分配関数は，

$$r(T) = \frac{1}{h^2}\int_0^{\pi} d\theta \int_0^{2\pi} d\phi \int_{-\infty}^{\infty} dp_\theta \int_{-\infty}^{\infty} dp_\phi \exp\left[-\frac{1}{kT}\left(\frac{p_\theta{}^2}{2I} + \frac{1}{2I\sin^2\theta}\,p_\phi{}^2\right)\right]$$

で与えられる．ϕ についての積分は自明，p_θ，p_ϕ についての積分は公式 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\,dx = (\pi/a)^{1/2}$ により実行できる．最後に θ について積分すると求めるものが得られる．Helmholtz 自由エネルギー F_{rot} はただちに

$$F_{\mathrm{rot}} = -\,kT\log r(T) = -\,kT\log(2IkT/\hbar^2)$$

ゆえに対応するエントロピーは $S_{\mathrm{rot}} = -(\partial F_{\mathrm{rot}}/\partial T)_V = k + k\log(2IkT/\hbar^2)$，比熱は $C_{V\mathrm{rot}} = T(\partial S_{\mathrm{rot}}/\partial T) = k$ となる．（これらは分子1個についての式である．）

（注） 回転分配関数 $r(T)$ は，(7.8) からわかるように，本来1より大きくなければならない．このことからも古典近似 (7.9) が $T < \Theta_r = \hbar^2/(2Ik)$ に対して使えないことは明らかであろう．

【4】 与えられたハミルトニアンを次のように変形する．

$$\mathscr{H} = \frac{1}{2}\left(\frac{\sin^2\psi}{A} + \frac{\cos^2\psi}{B}\right)\left\{p_\theta + \left(\frac{1}{B} - \frac{1}{A}\right)\frac{\sin\psi\cos\psi}{\sin\theta\left(\dfrac{\sin^2\psi}{A} + \dfrac{\cos^2\psi}{B}\right)}(p_\phi - \cos\theta\, p_\psi)\right\}^2$$
$$+ \frac{1}{2AB\sin^2\theta}\frac{1}{\dfrac{\sin^2\psi}{A} + \dfrac{\cos^2\psi}{B}}(p_\phi - \cos\theta\, p_\psi)^2 + \frac{1}{2C}p_\psi{}^2 \qquad (1)$$

この形の $\mathscr{H}$ を古典統計での公式

$$r(T) = \frac{1}{h^3}\int_0^{\pi}\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\mathscr{H}/kT}\, d\theta\, d\phi\, d\psi\, dp_\theta\, dp_\phi\, dp_\psi \qquad (2)$$

に入れる．積分の公式 $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-a(x+b)^2}\,dx = \int_{-\infty}^{\infty} e^{-ax^2}\,dx = (\pi/a)^{1/2}$ を利用して，まず p_θ についての積分を実行すると，

$$(2\pi kT)^{1/2}\left(\frac{\sin^2\psi}{A} + \frac{\cos^2\psi}{B}\right)^{-1/2} \qquad (3)$$

が出る．次に p_ϕ について積分すると，同様にして

$$(2\pi kTAB)^{1/2}\sin\theta\left(\frac{\sin^2\psi}{A}+\frac{\cos^2\psi}{B}\right)^{1/2} \tag{4}$$

が出る．p_ψ についての積分から

$$(2\pi kTC)^{1/2} \tag{5}$$

が出る．(3)，(4)，(5) を掛け合わせたものを θ, ψ, ϕ について積分するのであるから，さらに $2(2\pi)^2$ が出る．ゆえに求める $r(T)$ は

$$r(T)=\pi^{1/2}\left(\frac{8\pi^2AkT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2BkT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2CkT}{h^2}\right)^{1/2} \tag{6}$$

【5】 異核 2 原子分子の回転分配関数の展開式は例題［1］の解の (4) に求められているから，自由エネルギーは

$$\begin{aligned}\frac{F_{\rm rot}}{N}&=-kT\log r(T)=-kT\log\left[\frac{1}{\sigma}\left\{1+\frac{\sigma}{3}+\frac{\sigma^2}{15}+\frac{4\sigma^3}{315}+O(\sigma^4)\right\}\right]\\&=kT\log\sigma-kT\frac{\sigma}{3}\left\{1+\frac{\sigma}{30}+\frac{8\sigma^2}{945}+O(\sigma^3)\right\}\\&=kT\log\frac{\Theta_r}{T}-\frac{k\Theta_r}{3}\left\{1+\frac{1}{30}\frac{\Theta_r}{T}+\frac{8}{945}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2+O\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^3\right\}\end{aligned} \tag{1}$$

内部エネルギーおよび熱容量はこれから微分して得られる：

$$\frac{U_{\rm rot}}{N}=-T^2\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F_{\rm rot}}{NT}\right)=kT-\frac{k\Theta_r}{3}\left\{1+\frac{1}{15}\frac{\Theta_r}{T}+\frac{8}{315}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2+O\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^3\right\} \tag{2}$$

$$\frac{C_{\rm rot}}{N}=\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{U_{\rm rot}}{N}\right)=k\left\{1+\frac{1}{45}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^2+\frac{16}{945}\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^3+O\left(\frac{\Theta_r}{T}\right)^4\right\} \tag{3}$$

(3) は回転分子熱 $C_{\rm rot}/N$ が $T\to\infty$ において極限値 k に上方から近づくことを示している．一方，$T\to 0$ では明らかに $C_{\rm rot}\to 0$ であるから，$C_{\rm rot}/N$ と T の曲線は少なくとも一つの極大をもたねばならない．(実際極大が一つしかないことはくわしい計算で示される．)

【6】 H の核スピンは 1/2 であるから，H_2 分子の核スピンの重率はオルソ状態では (7.10 a) により 3，パラ状態では 1 である．オルソ H_2 分子とパラ H_2 分子の数の比は，

$$j_{\text{nuc-rot}}(\text{オルソ}):j_{\text{nuc-rot}}(\text{パラ})=3r_{\rm odd}:r_{\rm even} \tag{1}$$

となるが，$r_{\rm even}$，$r_{\rm odd}$ は高温度 $T\gg\Theta_r$ ではともに r_c (7.9) の半分，すなわち $T/(2\Theta_r)$ であるから，(1) は

$$n(\text{オルソ - }H_2):n(\text{パラ - }H_2)=3:1$$

D_2 分子の場合はオルソ，パラの状態の核スピン重率の比 $(s_n+1)(2s_n+1):s_n(2s_n+1)$ は $s_n=1$ であるから，6 : 3 となる．したがって

$$n(\text{オルソ - }H_2):n(\text{パラ - }D_2)=2:1$$

【7】 前問にあったように，H のスピンは 1/2 であるから，(7.10 a) により

$$j_{\text{nuc-rot}}(\text{オルソ})=3r_{\rm odd},\qquad j_{\text{nuc-rot}}(\text{パラ})=r_{\rm even} \tag{1}$$

ここに

$$r_{\rm odd}=3e^{-2\Theta/T}+7e^{-12\Theta/T}+11e^{-30\Theta/T}+\cdots \tag{2}$$

$$r_{\rm even}=1+5e^{-6\Theta/T}+9e^{-20\Theta/T}+\cdots \tag{3}$$

である．比熱は 1 mol 当り

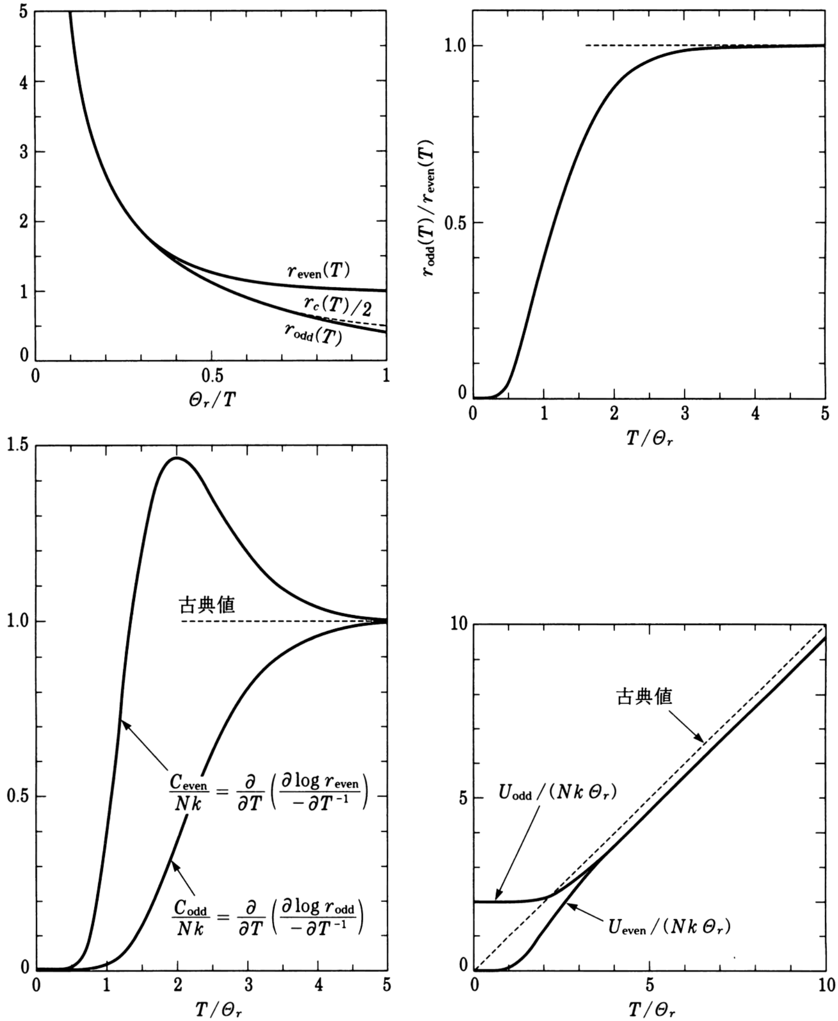
$$C_{\text{nuc-rot}}(\text{オルソ}) = R\frac{\partial}{\partial T}\left\{-\frac{\partial \log r_{\text{odd}}}{\partial(1/T)}\right\}, \qquad C_{\text{nuc-rot}}(\text{パラ}) = R\frac{\partial}{\partial T}\left\{-\frac{\partial \log r_{\text{even}}}{\partial(1/T)}\right\}$$

として求められる．低温度では（2），（3）から

$$C_{\text{nuc-rot}}(\text{オルソ}) = \frac{700}{3}R(\Theta/T)^2 e^{-10\Theta/T} + \cdots \tag{4}$$

$$C_{\text{nuc-rot}}(\text{パラ}) = 180\,R(\Theta/T)^2 e^{-6\Theta/T} + \cdots \tag{5}$$

ここでは $C_{\text{nuc-rot}}(\text{パラ}) > C_{\text{nuc-rot}}(\text{オルソ})$ である．



(注) (2),(3)の各項を見比べると,Θ/T の関数として r_{odd} の方が r_{even} よりも急激に減少する.エネルギーは $-R\,\partial\log r/\partial T^{-1}$ であるから,これは前頁右下図のようになり,Θ/T についてはevenの方が大きい傾斜をもつ.したがってeven(パラ)の比熱の方がodd(オルソ)の比熱よりも大きいことが定性的にわかる.数値計算による結果を前頁左下図に示す.

【8】 $h^2/(8\pi^2Ak), h^2/(8\pi^2Bk)$ はいずれも10Kの程度であるから,300Kでは回転運動には古典近似を用いることが許される.ゆえにモル比熱は

$$\left.\begin{aligned}\bar{C}_V &= 3R + R\sum_{i=1}^{4}\theta_i^2\frac{g_ie^{\theta_i}}{(e^{\theta_i}-1)^2}, \qquad \theta_i = \frac{hc\tilde{\nu}_i}{kT} = 1.4387\frac{\tilde{\nu}_i}{T} \\ g_1 &= g_2 = 1, \qquad g_3 = g_4 = 2\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

で与えられる.与えられた数値を入れると,$\theta_1 = 16.00, \theta_2 = 4.56, \theta_3 = 16.52, \theta_4 = 7.80$ となるから,第2項では θ_2, θ_4 からの寄与以外は極めて小さく,無視してもよい.

$$\theta_2^2e^{\theta_2}/(e^{\theta_2}-1)^2 \cong 0.22, \qquad 2\theta_4e^{\theta_4}/(e^{\theta_4}-1)^2 \cong 0.05, \qquad \therefore\ \bar{C}_V \cong 3.27R$$

【9】 電子の励起エネルギー $\varepsilon_1 = 7824\ \mathrm{cm^{-1}} = 11256\ \mathrm{K}$ は振動量子(特性温度にして,$\Theta_v = 2229\ \mathrm{K}$)よりも十分大きいから,電子準位の分配関数 $e(T)$ は $j(T)$ の中で分離されると仮定する.第2励起準位は第1励起準位の2倍近く高い所にあるので,その寄与を無視すると,

$$e(T) = 3 + 2e^{-\varepsilon_1/kT} \tag{1}$$

としてよい.$T = 5000\ \mathrm{K}$ で計算すると,$e^{-\varepsilon_1/kT} = e^{-2.25} = 0.105$,したがって $e(T) = 3.21$.(1)によるHelmholtz自由エネルギーへの寄与は

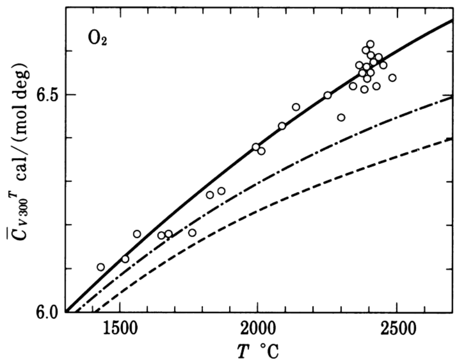
$$\begin{aligned}\bar{F}_e &= -RT\log e(T) \\ &= -4.16\times10^{11}\times1.166 \\ &= -4.85\times10^{11}\ \mathrm{erg/mol} \\ &= -11.59\ \mathrm{kcal/mol}\end{aligned} \tag{2}$$

補正としてはこのうち,

$$\begin{aligned}\Delta\bar{F}_e &= -RT\,\{\log(3+0.21) - \log 3\} \\ &= -RT\log 1.07 \\ &\cong -0.07RT\end{aligned}$$

したがって,$\Delta\bar{F}_e \cong -0.7\ \mathrm{kcal/mol}$.

(注1) Helmholtz自由エネルギー F 自身の値は5000Kで 3.20×10^5 kcal/molである.



(注2) 定積モル比熱への補正も無視できない.右図には300Kから T Kまでの平均定積モル比熱 $\bar{C}_{V300}{}^T$ の実験値(○印)と計算値(破線は $\Theta_v = 2229\ \mathrm{K}$ の調和振動子まで,鎖線は振動回転項まで,実線が $^1\Delta_g$ まで考慮し

た結果）を示す．

【10】 例題［3］に与えられた K を書き直して，

$$K_p(T) = \frac{p_N{}^2}{p_{N_2}} = \frac{n_N{}^2}{n_{N_2}} kT = kT \left(\frac{2\pi m_N{}^2 kT}{2m_N h^2}\right)^{3/2} \frac{\{j(N)\}^2}{j(N_2)} e^{-w/kT} \qquad (1)$$

ここに w = 零点エネルギーの補正を含む解離エネルギーとする．したがって $j(N_2)$ には振動の零点エネルギーを除く．回転は古典的に扱ってよいから，(7.5c) を用い，

$$j(N_2) = \frac{1}{2} \frac{T}{\Theta_r} (1 - e^{-\Theta_v/T})^{-1} e(N_2)\, g_N{}^2 \qquad (2)$$

また

$$j(N) = e(N)\, g_N \qquad (3)$$

これらを（1）に入れると核スピンによる部分は消え，

$$K_p(T) = kT \left(\frac{\pi m_N kT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2\Theta_r}{T} (1 - e^{-\Theta_v/T}) \frac{\{e(N)\}^2}{e(N_2)} e^{-D_0/RT}$$

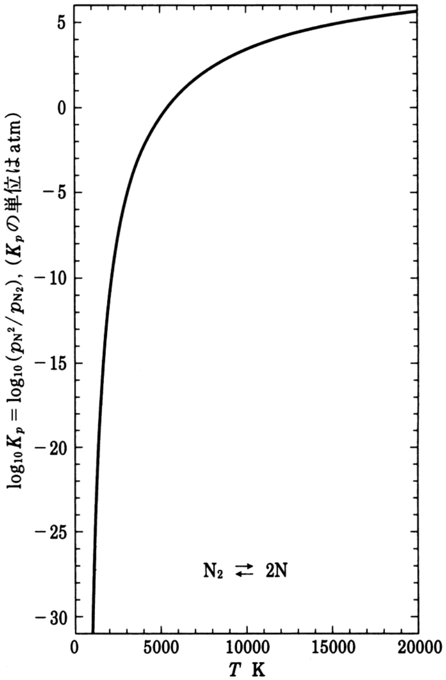
$$\log K_p = -\frac{D_0}{RT} + \frac{3}{2} \log \frac{\pi m_N kT}{h^2} + \log(2k\Theta_r) + \log(1 - e^{-\Theta_v/T}) + \log \frac{\{e(N)\}^2}{e(N_2)} \qquad (4)$$

ここに，$e(N) = 4$，$e(N_2) = 1$，$T = 5000\,K$，$kT = 6.90 \times 10^{-13}$erg，$RT = 9.94$ kcal/mol，$\Theta_v/T = 0.670$，$\Theta_r = 2.84\,K$，$D_0 = 169.3$ kcal/mol，$m_N = 14.01 \times 1.66 \times 10^{-24} = 23.3 \times 10^{-24}$ g を入れて計算する．このとき右辺の $(\pi m_N kT/h^2)^{3/2} \cdot 2k\Theta_r$ は c.g.s. 単位で表されるが，これが圧力の次元をもつこと（K_p も圧力の次元をもつ）に注意し，K_p を atm ではかると，

$$\begin{aligned}\log K_p\,(\text{atm}) &= -\log(1.01325 \times 10^6) + \log K_p\,(\text{c.g.s.}) \\ &= -13.83 + [-17.02 + 62.38 - 34.78 - 0.72 + \log 4] \\ &= -13.83 + 12.63 \\ &= -1.20\end{aligned}$$

$$\log_{10} K_p\,(\text{atm}) = -0.52$$

（注） 右図に $\log_{10} K_p$ (atm) と温度の関係を示す．



【11】 例題［3］と同様に

$$Z(N(\mathrm{H_2}), N(\mathrm{D_2}), N(\mathrm{HD})) = \frac{f(\mathrm{H_2})^{N(\mathrm{H_2})}}{N(\mathrm{H_2})!}\frac{f(\mathrm{D_2})^{N(\mathrm{D_2})}}{N(\mathrm{D_2})!}\frac{f(\mathrm{HD})^{N(\mathrm{HD})}}{N(\mathrm{HD})!} = \mathrm{max.}$$

$$2N(\mathrm{H_2}) + N(\mathrm{HD}) = \mathrm{const.}, \qquad 2N(\mathrm{D_2}) + N(\mathrm{HD}) = \mathrm{const.}$$

から各分子数 $N(\mathrm{H_2}), N(\mathrm{D_2}), N(\mathrm{HD})$ の平衡値を求めれば，

$$K_p = K_c = \frac{N(\mathrm{HD})^2}{N(\mathrm{H_2})\,N(\mathrm{D_2})} = \frac{f(\mathrm{HD})^2}{f(\mathrm{H_2})\,f(\mathrm{D_2})}$$

$$= \left\{\frac{m(\mathrm{HD})^2}{m(\mathrm{H_2})\,m(\mathrm{D_2})}\right\}^{3/2}\frac{j(\mathrm{HD})^2}{j(\mathrm{H_2})\,j(\mathrm{D_2})} \tag{1}$$

となる．ここに $\mathrm{H_2}, \mathrm{D_2}, \mathrm{HD}$ の分子結合は全く同じであると考え，基底状態のエネルギーの変化はないとした（内部自由度分配関数には振動の零点エネルギーを含む）．回転と核スピンについては，(7.5)，(7.6) が用いられる範囲では

$$\frac{j_{\mathrm{nuc-rot}}(\mathrm{HD})^2}{j_{\mathrm{nuc-rot}}(\mathrm{H_2})\,j_{\mathrm{nuc-rot}}(\mathrm{D_2})} = \frac{4I(\mathrm{HD})^2}{I(\mathrm{H_2})\,I(\mathrm{D_2})} = 4\,\frac{\{m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}}/(m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}})\}^2}{(m_{\mathrm{H}}/2)\,(m_{\mathrm{D}}/2)} = 16\,\frac{m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}}}{(m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}})^2}$$

ただし，核間距離はすべて同一としたので，慣性能率は換算質量に比例する．振動による分配関数を含めて（1）は

$$K = 4\,\frac{m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}}}{2(m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}})^{1/2}}\,\frac{(1-e^{-h\nu_{\mathrm{H_2}}/kT})(1-e^{-h\nu_{\mathrm{D_2}}/kT})}{(1-e^{-h\nu_{\mathrm{HD}}/kT})^2}\,e^{-(h/2)(2\nu_{\mathrm{HD}}-\nu_{\mathrm{H_2}}-\nu_{\mathrm{D_2}})/kT} \tag{2}$$

$\Theta_{\mathrm{HD}} = h\nu_{\mathrm{HD}}/k = 4324\,\mathrm{K}$ であるが，$\Theta_{\mathrm{HD}} \gg T$ では

$$K = 4\,\frac{m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}}}{2(m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}})^{1/2}}\exp\left\{-\frac{h}{2}(2\nu_{\mathrm{HD}}-\nu_{\mathrm{H_2}}-\nu_{\mathrm{D_2}})/kT\right\} \tag{3}$$

また $\Theta_{\mathrm{HD}} \ll T$ では

$$K_\infty = 4\,\frac{m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}}}{2(m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}})^{1/2}}\,\frac{\nu_{\mathrm{H_2}}\nu_{\mathrm{D_2}}}{{\nu_{\mathrm{HD}}}^2} \tag{4}$$

としてよい．振動数は換算質量の平方根に反比例するから，

$$\nu_{\mathrm{HD}} : \nu_{\mathrm{H_2}} : \nu_{\mathrm{D_2}} = \left(\frac{m_{\mathrm{H}}m_{\mathrm{D}}}{m_{\mathrm{H}}+m_{\mathrm{D}}}\right)^{-1/2} : \left(\frac{m_{\mathrm{H}}}{2}\right)^{-1/2} : \left(\frac{m_{\mathrm{D}}}{2}\right)^{-1/2} \tag{5}$$

したがって（4）は

$$K_\infty = 4$$

また $m_{\mathrm{D}} = 2m_{\mathrm{H}}$ とすると，

$$\nu_{\mathrm{HD}} : \nu_{\mathrm{H_2}} : \nu_{\mathrm{D_2}} = 1 : 2/\sqrt{3} : \sqrt{2/3}$$

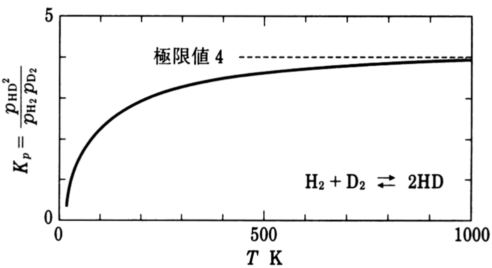
$$= 1 : 1.155 : 0.817$$

であるから，（3）は

$$K = 3\sqrt{2}\exp[-0.0144\,\Theta_{\mathrm{HD}}/T]$$

$$= 4.24\exp(-62.3/T)$$

右図に K_p の温度依存性を示す．



【12】 前題と同様に，平衡定数は

$$K_p = K_c = \frac{N(\mathrm{DCl})\,N(\mathrm{HBr})}{N(\mathrm{HCl})\,N(\mathrm{DBr})} = \frac{f(\mathrm{DCl})\,f(\mathrm{HBr})}{f(\mathrm{HCl})\,f(\mathrm{DBr})}$$

$$= \left[\frac{m(\mathrm{DCl})\,m(\mathrm{HBr})}{m(\mathrm{HCl})\,m(\mathrm{DBr})}\right]^{3/2}\frac{I(\mathrm{DCl})\,I(\mathrm{HBr})}{I(\mathrm{HCl})\,I(\mathrm{DBr})}\,\frac{\nu(\mathrm{HCl})\,\nu(\mathrm{DBr})}{\nu(\mathrm{DCl})\,\nu(\mathrm{HBr})} \tag{1}$$

ここに回転について近似(7.5 a)が，また振動についてもすべて $h\nu \ll kT$ として，$v(T) = kT/(h\nu)$ の近似が成り立つほど高温であるとした．ここで，同位元素置換によって 2 原子分子の核間距離も，結合力も変らないと考えれば，

$$I(\mathrm{DCl}) : I(\mathrm{HCl}) = \mu(\mathrm{DCl}) : \mu(\mathrm{HCl}), \qquad I(\mathrm{HBr}) : I(\mathrm{DBr}) = \mu(\mathrm{HBr}) : \mu(\mathrm{DBr}),$$
$$\nu(\mathrm{DCl}) : \nu(\mathrm{HCl}) = \mu(\mathrm{DCl})^{-1/2} : \mu(\mathrm{HCl})^{-1/2},$$
$$\nu(\mathrm{HBr}) : \nu(\mathrm{DBr}) = \mu(\mathrm{HBr})^{-1/2} : \mu(\mathrm{DBr})^{-1/2}$$

(ただし μ は換算質量) としてよいから，(1)は

$$\left[\frac{(m_\mathrm{D} + m_\mathrm{Cl})(m_\mathrm{H} + m_\mathrm{Br})}{(m_\mathrm{H} + m_\mathrm{Cl})(m_\mathrm{D} + m_\mathrm{Br})}\right]^{3/2} \frac{\mu(\mathrm{DCl})\mu(\mathrm{HBr})}{\mu(\mathrm{HCl})\mu(\mathrm{DBr})} \left[\frac{\mu(\mathrm{DCl})\mu(\mathrm{HBr})}{\mu(\mathrm{HCl})\mu(\mathrm{DBr})}\right]^{1/2}$$
$$= \left[\frac{(m_\mathrm{D} + m_\mathrm{Cl})(m_\mathrm{H} + m_\mathrm{Br})}{(m_\mathrm{H} + m_\mathrm{Cl})(m_\mathrm{D} + m_\mathrm{Br})}\right]^{3/2} \left[\frac{\mu(\mathrm{DCl})\mu(\mathrm{HBr})}{\mu(\mathrm{HCl})\mu(\mathrm{DBr})}\right]^{3/2} = 1$$

となる．

【13】 分子間にはたらく力のポテンシャルは ($\sum\limits_{<ij>}$ を ij の組についての和として)

$$U = \sum_{<ij>} u(r_{ij}), \qquad u(\infty) = 0$$

の形とすればビリアル定理 (第 6 章 問題 [6] 参照)

$$\begin{aligned} pV &= NkT - \frac{1}{3}\left\langle \sum_i \boldsymbol{r}_i \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_i} \right\rangle \\ &= NkT - \frac{1}{3}\sum_{<ij>}\left\langle r_{ij}\frac{du}{dr_{ij}} \right\rangle \\ &= NkT - \frac{N(N-1)}{6}\left\langle r\frac{du}{dr} \right\rangle \end{aligned} \qquad (1)$$

が得られる．ここで

$$\left\langle r\frac{du}{dr} \right\rangle = \int\cdots\int r_{12}\frac{du}{dr_{12}} e^{-U/kT}\, d\boldsymbol{r}_1\cdots d\boldsymbol{r}_N \Big/ \int\cdots\int e^{-U/kT}\, d\boldsymbol{r}_1\cdots d\boldsymbol{r}_N \qquad (2)$$

である．いま V が大きいとすれば，第 1 近似としては，(2) は V^{-1} の程度の量である．この次数まで正しく求めれば，p は (1) によって v^{-2} まで正しく得られる．この近似では，(2) の分母を計算する際には U を無視して V^N とし，(2) の分子は U の中の $u(r_{12})$ だけを残してあとを無視してよい．したがって (2) は近似的に

$$\left\langle r\frac{du}{dr} \right\rangle \cong V^{-2}\int d\boldsymbol{r}_1 \int d\boldsymbol{r}_2\, r_{12}\frac{du}{dr_{12}} e^{-u(r_{12})/kT} = V^{-1}\int d\boldsymbol{r}\cdot r\frac{du}{dr} e^{-u(r)/kT} \qquad (3)$$

となる．ここで $\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1, r = |\boldsymbol{r}|$ である．(3) を部分積分によって，

$$\begin{aligned} &V^{-1}\int_0^\infty 4\pi r^2\, dr\cdot r\frac{du}{dr} e^{-u(r)/kT} \\ &\qquad = V^{-1}kT\left\{4\pi r^3 [1 - e^{-u(r)/kT}]\Big|_0^\infty - 12\pi\int_0^\infty r^2\, dr\, [1 - e^{-u(r)/kT}]\right\} \\ &\qquad = -\frac{12\pi}{V}kT\int_0^\infty r^2\, dr\, \{1 - e^{-u(r)/kT}\} \end{aligned}$$

のように変形し，(1) に入れれば

$$p = \frac{NkT}{V}\left\{1 + \frac{2N}{V}\int_0^\infty \pi r^2 [1 - e^{-u(r)/kT}]\, dr + o\!\left(\frac{N}{V}\right)\right\}$$

が得られる．

【14】

$$\frac{h^2}{8\pi^2 AkT}=\sigma,\qquad \frac{h^2}{8\pi^2 kT}\left(\frac{1}{C}-\frac{1}{A}\right)=\tau \tag{1}$$

とおくと，回転分配関数は

$$r(T)=\sum_{l=0}^{\infty}\sum_{\lambda=-l}^{l}(2l+1)\exp\{-l(l+1)\sigma-\lambda^2\tau\}$$

これを閉じた形で一般に表すことはむずかしい．$\sigma\to 0, \tau\to 0$ の極限では

$$\begin{aligned}r(T)&\to\int_0^\infty(2l+1)\,e^{-l(l+1)\sigma}\,dl\int_{-l}^{l}e^{-\lambda^2\tau}\,d\lambda\\&=-2\int_0^\infty\frac{1}{\sigma}\,d\{e^{-l(l+1)\sigma}\}\cdot\int_0^{l}e^{-\lambda^2\tau}\,d\lambda\\&=\frac{2}{\sigma}\left[-e^{-l(l+1)\sigma}\int_0^{l}e^{-\lambda^2\tau}\,d\lambda\Big|_0^\infty+\int_0^\infty e^{-l(l+1)\sigma-l^2\tau}\,dl\right]\qquad(\text{部分積分})\\&=\frac{2}{\sigma}\int_0^\infty e^{-l(l+1)\sigma-l^2\tau}\,dl\\&\cong\frac{2}{\sigma}\int_0^\infty e^{-l^2(\sigma+\tau)}\,dl=\frac{\pi^{1/2}}{\sigma}\Big/(\sigma+\tau)^{1/2}\end{aligned}\tag{2}$$

ここで σ,τ は小さいとしているから，積分はむしろ $l\sqrt{\sigma}=x$ とおき，x について行うとみた方がよい．こう考えれば $l(l+1)\sigma+l^2\tau=x^2(1+\tau/\sigma)+\sqrt{\sigma}x\to x^2(1+\tau/\sigma)$ としてよいから，この最後から2番目の式のように近似してよいことがわかる．(2)に(1)を入れれば

$$r(T)=\pi^{1/2}\cdot\frac{8\pi^2 AkT}{h^2}\cdot\left(\frac{8\pi^2 CkT}{h^2}\right)^{1/2} \tag{3}$$

これはもちろん (7.14) で $B=A$ とした結果に等しい．

【15】 振動の分配関数は

$$\begin{aligned}v(T)&=\sum_{n=0}^{\infty}\exp\left[-\left(n+\frac{1}{2}\right)\frac{h\nu}{kT}+x_e\left(n+\frac{1}{2}\right)^2\frac{h\nu}{kT}\right]\\&=\exp\left(-\frac{u}{2}+x_e\frac{u}{4}\right)\sum_{n=0}^{\infty}\exp\{-nu+x_e n(n+1)u\},\qquad u=\frac{h\nu}{kT}\end{aligned}\tag{1}$$

となる．一般的な計算は難しいから，x_e の1次の補正項までを求めることにする．v の最初の因子は比熱には関係ないので以下の計算には省略する．

$$\begin{aligned}\bar{v}(T)&=\sum_{n=0}^{\infty}e^{-nu}\{1+x_e\,n(n+1)\,u+\cdots\}\\&=\frac{1}{1-e^{-u}}+x_e\,u\left\{\left(\frac{d}{du}\right)^2-\frac{d}{du}\right\}\frac{1}{1-e^{-u}}+\cdots\\&=\frac{1}{1-e^{-u}}\left[1+2x_e u\,\frac{e^{-u}}{(1-e^{-u})^2}+\cdots\right]\end{aligned}\tag{2}$$

のように展開できるから，

$$\log\bar{v}(T)=\log\bar{v}_0(T)+2x_e u e^{-u}/(1-e^{-u})^2+\cdots \tag{3}$$

これを用いて比熱を計算すると，

$$C_{\mathrm{vib}}=R\frac{\partial}{\partial T}\left(T^2\frac{\partial}{\partial T}\log v\right)=Ru^2\frac{\partial^2}{\partial u^2}\log v$$

から

$$C_{\text{vib}} = R\frac{u^2e^u}{(e^u-1)^2}\left[1+\frac{2x_e}{1-e^{-u}}\{-2+u(1+3e^{-u}+6e^{-2u})\}\right]$$

が得られる．このカッコの中の第2項が補正である．$u \to 0$ の高温度では

$$C_{\text{vib}} \cong R\left\{\left(1-\frac{1}{12}u^2+\frac{1}{240}u^4\right)+4x_e\left(\frac{1}{u}+\frac{1}{80}u^3\right)\right\}$$

となる．この補正項 $4x_e R(kT/h\nu)$ は温度とともに増す．

(注)　もう少し粗い近似としては，基底準位 $(n=0)$ と第1励起準位 $(n=1)$ とのエネルギー差から特性温度 Θ_v の補正された値 $(h\nu/k)(1-2x_e)$ を定め，この特性温度をもつ調和振動子とする．H_2 分子では基底電子状態 $^1\Sigma_g{}^+$ に対して $x_e=0.02685$ であるが，3次の項 $+\,y_e\left(n+\dfrac{1}{2}\right)^3 h\nu$ も必要である．

【16】　(i)　全自由度 $3\times5=15$ から並進，回転の6を引いた9が振動の自由度である．

(ii)　高温近似では，核スピンと回転が分離できるから，水素の核スピンを $s_H=\dfrac{1}{2}$，炭素 C^{12} の核スピンを $s_C=0$ とし，分子の主慣性モーメントを $A=B=C$ として，この部分の分配関数 $j_{\text{nuc-rot}}$ は (7.12) より

$$j_{\text{nuc-rot}} = \frac{1}{\gamma}(2s_C+1)(2s_H+1)^4\pi^{1/2}\left(\frac{8\pi^2AkT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2BkT}{h^2}\right)^{1/2}\left(\frac{8\pi^2CkT}{h^2}\right)^{1/2} \tag{1}$$

である．メタン分子には3回対称軸が4本あるから，対称数は $\gamma=3\times4=12$ である．

(iii)　メタン気体の分配関数は並進，回転に古典近似を用い，振動は調和振動とすると，(7.1) より

$$Z_N(T,V) = \frac{V^N}{N!}\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3N/2}(j_{\text{nuc-rot}})^N\left(\prod_{i=1}^{9}\frac{e^{-h\nu_i/2kT}}{1-e^{-h\nu_i/kT}}\right)^N \tag{2}$$

で与えられる．これから $F=-kT\log Z_N$ を作り，さらにGibbs自由エネルギー $G(T,p)=F+pV$ を求めると，1 mol 当りとして

$$\bar{G}(T,p) = \bar{U}_0 + RT\log p - 4RT\log T + RT\sum_{i=1}^{9}\log(1-e^{-h\nu_i/kT}) - RTi_0 \tag{3}$$

$$i_0 = \log\left\{\frac{(2\pi m)^{3/2}k^{5/2}}{h^3}\,\frac{8\pi^2(2\pi k)^{3/2}(ABC)^{1/2}}{h^3}\,\frac{(2s_C+1)(2s_H+1)^4}{\gamma}\,g_0\right\} \tag{4}$$

となる．$g_0=1$ は最低電子状態の縮重度である．(4.15) によりこの i_0 が化学定数である．

(iv)　置換体になったときの熱力学関数の変化は，(a)　質量の相違による振動数の変化のため (3) の第4項が変ること，(b)　分子全体の質量が変ること，(c)　慣性モーメントの変化により，(4) の $(ABC)^{1/2}$ の因子が変ること，(d)　核スピンが変ること，(e)　対称数 γ が変ることがある．これらのうち (a) をしらべるには基準振動で論じなければならないので面倒であるから，ここでは触れない．また，(c) もやや面倒であるから後回しにして，(b)，(d)，(e) を表にすると，

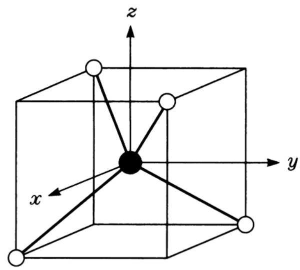
	m	γ	$\Pi(2s_n+1)$	$\Delta\bar{G}$
CH_4	16	12(3回対称軸3本)	$2^4=16$	0
CH_3D	17	3(3回対称軸1本)	$2^3\cdot 3=24$	$-1.8827\,RT$
CH_2D_2	18	2(2回対称軸1本)	$2^2\cdot 3^2=36$	$-2.7794\,RT$
CHD_3	19	3(3回対称軸1本)	$2\cdot 3^3=54$	$-2.8605\,RT$
CD_4	20	12(3回対称軸3本)	$3^4=81$	$-1.9566\,RT$

(c)の慣性モーメントの変化による i_0 への影響を求めるには慣性モーメントの主値を計算しなければならないが，いまの場合，Cの質量はH, Dに比べて大きく，かつ分子の対称性が高いことを考えれば，CH_4, CD_4 以外でも重心は近似的にCの位置にあり，慣性モーメントのテンソルはほとんど等方的であるとしてもそう大きな誤りはない．こうすれば，(4)の中のこの部分は単に $\log A^{3/2}$ ということになる．A の比は

$$A(CH_4):A(CH_3D):A(CH_2D_2):A(CHD_3):A(CD_4)\cong 4:5:6:7:8$$

に近い．

(注) もっと正確な計算も容易である．CH_4 は立方体の中心にCを置き右図のように四隅にH原子を置いたものであるから，中心を原点にとり，立方体の稜の長さを2とすると，水素原子の位置は $(1,1,1), (\bar{1},\bar{1},1), (1,\bar{1},\bar{1}), (\bar{1},1,\bar{1})$ である．慣性テンソル T の行列



$$\mathsf{T}=\sum_i m_i(\boldsymbol{r}_i^{\,2}\mathsf{1}-\boldsymbol{r}_i\boldsymbol{r}_i)+M(\boldsymbol{r}_0^{\,2}\mathsf{1}-\boldsymbol{r}_0\boldsymbol{r}_0)$$

$$(\boldsymbol{r}_0=\sum m_i\boldsymbol{r}_i/M,\ M=\sum m_i)$$

にこれらの座標およびH, D, Cの質量1，2，12を入れて，各分子について T を求めれば，

$$\mathsf{T}(CH_4)=\begin{pmatrix}8&0&0\\0&8&0\\0&0&8\end{pmatrix},\qquad \mathsf{T}(CH_3D)=\begin{pmatrix}10+\frac{2}{17}&-\frac{18}{17}&-\frac{18}{17}\\-\frac{18}{17}&10+\frac{2}{17}&-\frac{18}{17}\\-\frac{18}{17}&-\frac{18}{17}&10+\frac{2}{17}\end{pmatrix},$$

$$\mathsf{T}(CH_2D_2)=\begin{pmatrix}12+\frac{4}{18}&-2&0\\-2&12+\frac{4}{18}&0\\0&0&12+\frac{4}{18}\end{pmatrix},\quad \mathsf{T}(CHD_3)=\begin{pmatrix}14+\frac{2}{19}&-\frac{1}{19}&-\frac{1}{19}\\-\frac{1}{19}&14+\frac{2}{19}&-\frac{1}{19}\\-\frac{1}{19}&-\frac{1}{19}&14+\frac{2}{19}\end{pmatrix},$$

$$\mathsf{T}(CD_4)=\begin{pmatrix}16&0&0\\0&16&0\\0&0&16\end{pmatrix}$$

となる．主値の積 ABC はそれぞれの行列の行列式の値を計算すればよい．

【17】 分子の内部運動についても古典的近似が成り立つとすれば，分子1個の分配関数 f は

$$f = g_{\mathrm{nuc}}\frac{V}{h^{3n}}\int\cdots\int e^{-\varepsilon_p/kT}\prod dp\cdot\int\cdots\int e^{-\varepsilon_q/kT}\prod dq$$

と書かれる．ここに g_{nuc} は核スピンによる縮重度，V は全空間の体積，n は分子を作る原子の数，ε_p はそれらの運動エネルギー，すなわち

$$\varepsilon_p = \sum \boldsymbol{p}_i^2/(2m_i)$$

また，ε_q は分子内の相対運動についてそのポテンシャルエネルギー，q はそのような運動に関する座標である．ε_q は分子のある原子が同位元素で置きかえられても変らないとするから，この部分からの分配関数はそのような置換で変らない．また，運動エネルギーからの部分は簡単に $\prod_i(2\pi m_i kT/h^2)^{3/2}$ を与える．ところで，

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} + \cdots \rightleftarrows \mathrm{L} + \mathrm{M} + \cdots$$

という反応の平衡定数 K は

$$K = \prod f_{\mathrm{L}} \Big/ \prod f_{\mathrm{A}}$$

の形に与えられる（例題［3］の一般化）が，両辺にある原子は全体として同じであるから，原子の質量は，この右辺で分母分子相殺してしまい，K は全く原子の質量によらず，同位元素がどのように入るかは K の値に影響しなくなる．したがって化学平衡は同位元素置換によってずれることはない．ゆえにそのような条件では化学反応を同位元素分離に用いることはできない．

（注） もちろん，低温度では一般に化学反応には同位元素効果があり，これを分離に利用することが可能である．

【18】 (7.34) から第2ビリアル係数は $B(T) = -\beta_1/2$ であるが，$b_2 = \beta_1/2$ であるから（問題［22］参照）

$$B(T) = \frac{1}{2}\int_0^\infty \{1 - e^{-u(r)/kT}\}\,4\pi r^2\,dr \qquad (1)$$

(a) のポテンシャル $u(r) = \alpha/r^n$ ($\alpha > 0$, $n > 3$) の場合には，上式を一度部分積分した式を使う方が便利である：

$$B(T) = -\frac{2\pi}{3kT}\int_0^\infty e^{-u(r)/kT}\frac{du(r)}{dr}r^3\,dr = \frac{2\pi n\alpha}{3kT}\int_0^\infty \exp\left(-\frac{\alpha}{r^n kT}\right)\frac{dr}{r^{n-2}}$$

この積分は $x = \alpha/(r^n kT)$ とおくと，$n > 3$ ではガンマ関数になる：

$$B(T) = \frac{2\pi}{3}\left(\frac{\alpha}{kT}\right)^{3/n}\int_0^\infty e^{-x}x^{-3/n}\,dx = \frac{2\pi}{3}\Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right)\left(\frac{\alpha}{kT}\right)^{3/n} \qquad (2\,\mathrm{a})$$

(b) のポテンシャルでは

$$B(T) = \frac{1}{2}\left\{\int_0^a 4\pi r^2\,dr + \int_a^b (1 - e^{u_0/kT})\,4\pi r^2\,dr\right\}$$

$$= \frac{2\pi}{3}\{a^3 - (e^{u_0/kT} - 1)(b^3 - a^3)\} = \frac{2\pi}{3}\{b^3 - e^{u_0/kT}(b^3 - a^3)\} \qquad (2\,\mathrm{b})$$

Joule‐Thomson 係数は第2章 問題［24］の解の（2）により，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{1}{C_p}\left(T\,\frac{dB}{dT} - B\right) \tag{3}$$

C_p も v^{-1} の程度の補正項をもつが，その補正項は無視してよい．(2a)，(2b) を (3) に入れると，

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{2\pi}{3}\,\Gamma\left(\frac{n-3}{n}\right)\cdot\left(\frac{3}{n}+1\right)\cdot\left(\frac{\alpha}{kT}\right)^{3/n}\Big/ C_p \tag{4a}$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = \frac{2\pi}{3}\left\{-b^3 + \left(1+\frac{u_0}{kT}\right)(b^3-a^3)e^{u_0/kT}\right\}\Big/ C_p \tag{4b}$$

(4a) では $(\partial T/\partial p)_H < 0$ であるから Joule‐Thomson 膨張で温度は高くなる．(b) のモデルでも $u_0 = 0$ とおくと，反発的なポテンシャルになるが，その場合には $(\partial T/\partial p)_H = -2\pi a^3/3 < 0$ で (a) と同様である．$u_0 > 0$ として引力がはたらく範囲があると，温度がある温度 T_i よりも低くなるとき (4b) の右辺の第 2 項が勝ち，$(\partial T/\partial p)_H > 0$，すなわち Joule‐Thomson 膨張で冷えることになる．

【19】 H_2(gas) → 2H(吸着) + w とする．w は（零点振動のエネルギーを含めない）解離吸着のエネルギーである．吸着相の自由エネルギーは

$$F(N) = -kT\log\left[\frac{N_0!}{N!(N_0-N)!}\left\{2\left(2\sinh\frac{h\nu_{/\!/}}{2kT}\right)^{-2}\left(2\sinh\frac{h\nu_\perp}{2kT}\right)^{-1}e^{w/2kT}\right\}^N\right]$$

したがって

$$\mu_{\rm H}(\text{吸着}) = \frac{\partial F}{\partial N}$$
$$= -kT\log\left\{2\left(2\sinh\frac{h\nu_{/\!/}}{2kT}\right)^{-2}\left(2\sinh\frac{h\nu_\perp}{2kT}\right)^{-1}e^{w/2kT}\right\} + kT\log\frac{N}{N_0-N} \tag{1}$$

が吸着 H 原子の化学ポテンシャルである．ここに 2 は核スピンの重率，$\nu_\perp$，$\nu_{/\!/}$ は H 原子が吸着面に垂直，または平行に振動する振動数，N_0 は吸着点の総数，N は吸着 H 原子の数である．一方，水素ガスと吸着相の平衡条件は

$$2\mu_{\rm H}(\text{吸着}) = \mu_{\rm H_2}(\text{気体})$$

である．ここに $\mu_{\rm H_2}$ は I を H_2 の慣性能率，ν を振動数として，

$$\mu_{\rm H_2} = -kT\left[\log\left\{\frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}\frac{kT}{p}\right\} + \log\left\{2^2\,\frac{8\pi^2 IkT}{2h^2}\left(2\sinh\frac{h\nu}{2kT}\right)^{-1}\right\}\right] \tag{2}$$

(1)，(2) から次の結果が得られる．

$$\frac{N}{N_0-N} = Ap^{1/2}, \qquad \therefore\quad \frac{N}{N_0} = \frac{Ap^{1/2}}{1+Ap^{1/2}}$$

$$A = \frac{h^{5/2}}{(2\pi)^{7/4}\,m^{3/4}\,(kT)^{7/4}\,I^{1/2}}\,\frac{(2\sinh(h\nu/2kT))^{1/2}e^{w/2kT}}{(2\sinh(h\nu_\perp/2kT))(2\sinh(h\nu_{/\!/}/2kT))^2}$$
$$\cong \frac{h^{5/2}}{(2\pi)^{7/4}\,m^{3/4}\,(kT)^{7/4}\,I^{1/2}}\exp\left\{\left(\frac{h\nu}{4} - \frac{h\nu_\perp}{2} - h\nu_{/\!/} + \frac{w}{2}\right)\Big/ kT\right\}$$

最後の式は振動数が十分高いとして，零点振動だけを考慮したものである．

【20】 系の Helmholtz 自由エネルギーを $F(N, T, V)$ とすると，$N \gg 1$ では

$$\mu = \left(\frac{\partial F}{\partial N}\right)_{T,V} = F(N+1, T, V) - F(N, T, V) = -kT\log\frac{Z(N+1, T, V)}{Z(N, T, V)}$$

または (7.18) によって,

$$e^{-\mu/kT} = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{Q(N+1,T,V)}{Q(N,T,V)} \qquad (1)$$

分子の $Q(N+1, T, V)$ に現れる粒子の番号を 0, 1, 2, …, N とすると, (7.20) により,

$$U(0,1,\cdots,N) = \sum_{i=1}^{N} u_{0i} + U(1,2,\cdots,N)$$

$$\therefore \quad e^{-U(0,1,\cdots,N)/kT} = e^{-U(1,2,\cdots,N)/kT} \prod_{i=1}^{N}(1+f_{0i}) \qquad (2)$$

が成り立つ. (7.19) によって

$$Q(N+1,T,V) = \frac{1}{(N+1)!}\int\cdots\int e^{-U(0,1,\cdots,N)/kT}\,dx_0\,dy_0\,dz_0\,dx_1\cdots dz_N$$

$$= \frac{1}{N+1}\iiint dx_0\,dy_0\,dz_0 \frac{1}{N!}\int\cdots\int e^{-U(1,2,\cdots,N)/kT}\prod_{i=1}^{N}(1+f_{0i})\,dx_1\cdots dz_N \qquad (3)$$

$1+f_{0i}$ の積を展開すると, n 個の f_{0i} の積を含む項は $N!/\{(N-n)!\,n!\}$ 個ある. 粒子の同等性により, (3) の積分ではこれらの積分は同じ値を与えるから,

$$Q(N+1,T,V) = \frac{V}{N+1}\sum_{n=0}^{N}\frac{1}{(N-n)!\,n!}\int\cdots\int e^{-U(1,\cdots,N)/kT}\prod_{i=1}^{n} f_{0i}\,dx_1\cdots dz_N \qquad (4)$$

他方, 特定の粒子 1, 2, …, n が区間 (x_1, x_1+dx_1), …, (z_n, z_n+dz_n) 内の座標をもつ確率 $P_n(x_1,\cdots,z_n)\,dx_1\cdots dz_n$ は

$$P_n(x_1,\cdots,z_n) = \frac{1}{Q(N,T,V)}\frac{1}{N!}\int\cdots\int e^{-U(1,2,\cdots,N)/kT}\,dx_{n+1}\cdots dz_N \qquad (5)$$

であるが, 粒子の番号を定めないときの確率 $v^{-n}F_n(x_1,\cdots,z_n)\,dx_1\cdots dz_n$ は

$$\frac{1}{v^n}F_n(x_1,\cdots,z_n) = N(N-1)\cdots(N-n+1)\,P_n(x_1,\cdots,z_n)$$

$$= \frac{N!}{(N-n)!}P_n(x_1,\cdots,z_n) \qquad (6)$$

で与えられる. (4), (5), (6) を (1) に代入し, (4) の第 1 因子 $V/(N+1) \cong V/N = v$ とおけば求める式が得られる.

【21】 (6.25), (6.26)の

$$\log Z_N = \log \Xi - N\log\lambda, \qquad N = \lambda(\partial\log\Xi/\partial\lambda)$$

に(7.31), (7.30)を入れると,

$$\log Z_N = V\sum_{l=1}^{\infty} b_l\zeta^l - N\log\zeta + N\log\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} j\right\} \qquad (1)$$

$$\sum_{l=1}^{\infty} l b_l \zeta^l = \frac{N}{V} \equiv v^{-1} \qquad (2)$$

ここに $b_1 = 1$ であるから, (2) は

$$\zeta + 2b_2\zeta^2 + \cdots = v^{-1}, \qquad \therefore \quad \zeta = v^{-1} - 2b_2\zeta^2 + \cdots \qquad (3)$$

と書かれる. この第 1 項だけをとれば理想気体であるから, その次の近似までとる. そのためには, (3) の右辺には第 1 近似を入れればよい.

$$\therefore \quad \zeta = v^{-1} - 2b_2 v^{-2} + \cdots \qquad (4)$$

これを（1）に入れると，

$$F = -kT\log Z_N$$
$$= -NkT\left[v(\zeta + b_2\zeta^2 + \cdots) - \log\{v^{-1}(1 - 2b_2v^{-1} + \cdots)\} + \log\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} j\right\}\right]$$
$$= -NkT\left[(1 - b_2v^{-1} + \cdots) + (2b_2v^{-1} + \cdots) + \log\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} jv\right\}\right]$$
$$= -NkT\left[\log\left\{\left(\frac{2\pi mhT}{h^2}\right)^{3/2} jv\right\} + (1 + b_2v^{-1} + \cdots)\right] \tag{5}$$

これから

$$p = -\frac{1}{N}\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{kT}{v}(1 - b_2v^{-1} + \cdots) \tag{6}$$

$$G = F + pV = -NkT\left[\log\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} jv\right\} + 2b_2v^{-1} + \cdots\right] \tag{7}$$

また

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_v$$
$$= Nk\left[\log\left\{\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} jv\right\} + \frac{3}{2} + T\frac{\partial}{\partial T}(\log j) + 1 + \frac{\partial}{\partial T}(Tb_2)\cdot v^{-1} + \cdots\right] \tag{8}$$

$$U = F + TS = NkT\left[\frac{3}{2} - T\frac{\partial}{\partial T}(\log j) + T\frac{\partial b_2}{\partial T}v^{-1} + \cdots\right] \tag{9}$$

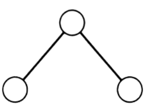
$$H = G + TS = NkT\left[\frac{5}{2} - T\frac{\partial}{\partial T}(\log j) - \left(b_2 - T\frac{\partial b_2}{\partial T}\right)v^{-1} + \cdots\right] \tag{10}$$

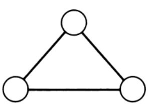
$$C_V = \frac{3}{2}Nk + C_i + \frac{\partial}{\partial T}\left(T^2\frac{\partial b_2}{\partial T}\right)\cdot v^{-1} + \cdots \tag{11}$$

$$C_p = \frac{5}{2}Nk + C_i + \frac{\partial}{\partial T}\left\{T^3\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{b_2}{T}\right)\right\}v^{-1} + \cdots \tag{12}$$

（これらについて，問題［18］のポテンシャルの場合を考えてみよ.）

【22】 (7.26)の定義によって，b_3 は 3 個の分子 1，2，3 の間にあらゆる仕方で結合 (f_{ij}) を入れた図形の集りに対応する．その結合の型には右図の 2 種しかない．(A)の型には 1，2，3 の配置の仕方は 3 種，(B)にはただ 1 種しかない．すなわち


(A)


(B)

$$b_3 = \frac{1}{3!\,V}\iiint(f_{12}f_{13} + f_{23}f_{21} + f_{31}f_{32} + f_{12}f_{23}f_{31})\,d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2\,d\boldsymbol{r}_3 \tag{1}$$

(A)の型の積分はいずれも同じ値で，たとえば $f_{12}f_{13}$ の積分はまず $\boldsymbol{r}_2$，$\boldsymbol{r}_3$ で独立に積分すれば，それぞれ $\boldsymbol{r}_1$ に関係なく β_1 を与え，結局 $\beta_1{}^2$ となる．したがって（1）は

$$b_3 = \frac{1}{6}(3\beta_1{}^2 + 2\beta_2) = \frac{1}{2}\beta_1{}^2 + \frac{1}{3}\beta_2$$

β_1，β_2 は問題に与えられた通りである．

（注） 4 次以上のクラスターについても同様のことが考えられる．l 個の分子を含むクラ

スター積分の一つの項は，それらの分子を結ぶ f_{ij} の結合図形で表されるが，もしその一つの結合を切ったとき全体が二つに分れるような場合には，その図形を還元可能である(reducible) という．還元可能な図形では，積分はその結合の両側で別々に行うことができる（7-2図について考えてみよ)．ここに着目して，還元できる図形をできるだけ簡単な結合図形に還元すれば，結局，クラスター積分は還元できない結合の入れ方に限ってあらたに定義した既約クラスター積分

$$\beta_k = \frac{1}{k!\,V}\int\cdots\int \sum_{\substack{k+1\geqq i>j\geqq 1 \\ (\text{還元できない結合の仕方についての和})}} \prod f_{ij}\cdot d\boldsymbol{r}_1\cdots d\boldsymbol{r}_{k+1}$$

で表されることになる．この問題の β_1, β_2 はその簡単な例である．一般のクラスター積分は

$$b_l = \frac{1}{l^2}\sum_{\substack{\{n_k\}\text{の選び方} \\ \sum_k kn_k = l-1}} \prod_k \frac{(l\beta_k)^{n_k}}{n_k!}$$

という形に表されることが証明され，それによって(7.34)を導くことができる（Mayer-Mayer：Statistical Mechanics 参照)．

第 8 章　Fermi 統計と Bose 統計の応用

本章では，第 5 章で学んだ Fermi 統計と Bose 統計をさらに深く理解し，それを実際的な問題へ応用する能力を養なう．Fermi 統計，Bose 統計が古典的な Boltzmann 統計と著しく異なる特長を現すのは，(5.95) と反対に

$$\frac{N}{V} \gtrsim \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

すなわち粒子数密度が大きく，温度が低い場合である．その場合，量子論的な縮退の効果が起こる．したがって具体的な応用の例として特に重要なものは固体内の電子の問題である．

基　礎　事　項

§ 8.1　Fermi 統計の基本公式

Fermi 統計にしたがう粒子から成る系において，各粒子がほとんど独立に運動している場合，または近似としてそのように見られる場合，一つ一つの粒子としての運動の量子状態（1 粒子状態）τ に存在する粒子数（占有数）の平均値は，

$$\overline{n_\tau} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} + 1} \tag{8.1}$$

で与えられる（§ 5.15 参照）．ここに ε_τ は量子状態 τ のエネルギー，μ は化学ポテンシャルである．Fermi 分布については μ を特に **Fermi 準位**または **Fermi ポテンシャル**とよぶことがある．全系のエネルギー E，および全粒子数 N は

$$E = \sum_\tau \varepsilon_\tau \overline{n_\tau} = \sum_\tau \frac{\varepsilon_\tau}{e^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} + 1} \tag{8.2}$$

$$N = \sum_\tau \overline{n_\tau} = \sum_\tau \frac{1}{e^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} + 1} \tag{8.3}$$

で与えられる．また，自由エネルギー F は

$$F = N\mu - kT \sum_\tau \log\left(1 + e^{-(\varepsilon_\tau - \mu)/kT}\right) \tag{8.4}$$

(8.1) ～ (8.3) は次のような意味をもつ．

i） T, μ が与えられているとき（熱源，質量源に接触している場合）：(8.1) はそれぞれの 1 粒子状態の平均占有数，(8.2) は**平均**全エネルギー，(8.3) は**平均**全粒子数を与える．

ii） T, N が与えられているとき：(8.3) から μ が T, N の関数として定まり，(8.1)，(8.2) はそれぞれ平均占有数，平均全エネルギーを与える．

iii） E, N が与えられているとき：(8.2)，(8.3) から，T, μ が連立的に E, N の関数として解かれる．(8.1) は平均占有数を与える．

1 粒子状態密度　粒子系が存在している空間の体積 V を大きくすると，一般に 1 粒子状態のエネルギー準位 ε_τ は次第に密に分布する．V が十分大きいとき，ε と $\varepsilon + \varDelta\varepsilon$ の間にエネルギー準位をもつ 1 粒子状態の数を

$$D(\varepsilon)\,\varDelta\varepsilon$$

とおき，$D(\varepsilon)$ を 1 粒子状態密度という（省略して単に状態密度ということも多い）．

(8.2) ～ (8.4) を，状態密度 D によって表せば，

$$E = \int \varepsilon\, f(\varepsilon)\, D(\varepsilon)\, d\varepsilon \tag{8.2$'$}$$

$$N = \int f(\varepsilon)\, D(\varepsilon)\, d\varepsilon \tag{8.3$'$}$$

$$F = N\mu - kT\int D(\varepsilon)\, d\varepsilon \log\left(1 + e^{-(\varepsilon-\mu)/kT}\right) \tag{8.4$'$}$$

ただし

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} + 1} \qquad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right) \tag{8.5}$$

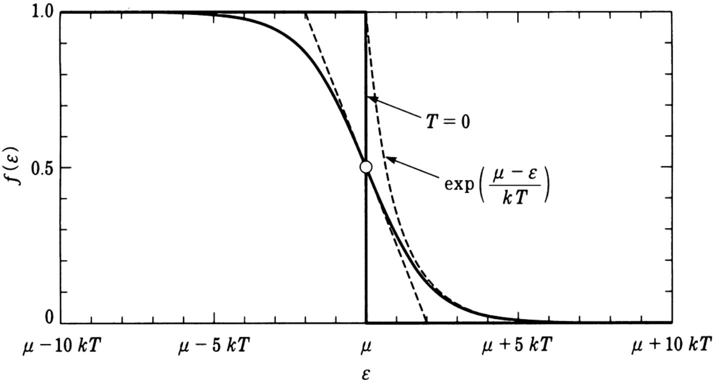
§8.2　Fermi 分布関数

(8.5) の $f(\varepsilon)$ を **Fermi 分布関数**という．これを ε について描くと，8-1 図のように，$T \to 0$ では階段状になり，$T > 0$ では $\varepsilon = \mu$ の両側にほぼ kT の幅をもってくずれた形になる．

8-2 図は $D(\varepsilon)\, f(\varepsilon)$ のグラフの例を示す．ε_0 は 1 粒子の最低エネルギー．

a） $T = 0\,\mathrm{K}$：　μ の値 μ_0 は

$$N = \int_{\varepsilon_0}^{\mu_0} D(\varepsilon)\, d\varepsilon = \text{曲線 a の全面積}$$



8-1 図　Fermi 分布関数

なる条件から決まる．μ_0 は 0 K での Fermi 準位（または Fermi ポテンシャル*）である．

$$E_0 = \int_{\varepsilon_0}^{\mu_0} \varepsilon\, D(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

は全系の最低エネルギーである．

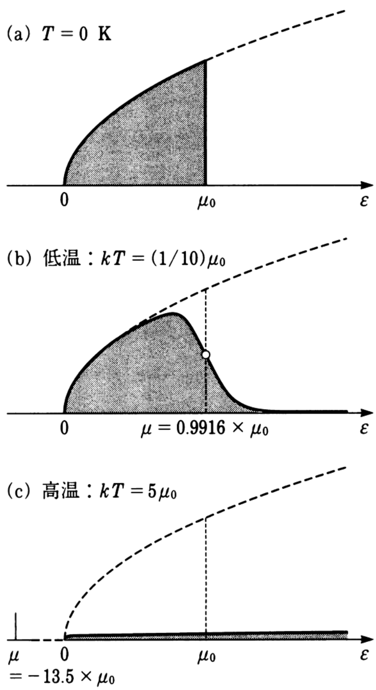
$(\mu_0 - \varepsilon_0)/k = T_0$ とおき，T_0 を**縮退温度**という．

b）　$T \neq 0,\ T \ll T_0$（低温度）：μ の値は

$$N = \int D(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \text{曲線 b の全面積}$$

なる条件から決まる．μ は T の関数で，T K での Fermi 準位とよばれる．図のように $\mu > \varepsilon_0$ となる．

c）　$T \neq 0,\ T \gg T_0$（高温度）：一般に $\mu < \varepsilon_0$ となり，Fermi 分布を Boltz-



8-2 図　（$\varepsilon_0=0$ とする）

* ときとして Fermi エネルギーとよぶ人もあるが，それは避けた方がよい．E_0 のことを Fermi エネルギーと称する場合があるからである．

mann 分布で代えることが許されるようになる（古典的極限）．

縮退が著しい場合の公式　　$g(\varepsilon)$ が $\varepsilon=\mu$ で連続，かつ何回でも微分可能とし，$|\varepsilon-\mu|\lesssim kT$ の範囲であまり激しく変らないとすれば，

$$\int_{\varepsilon_0}^{\infty} g(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_{\varepsilon_0}^{\mu} g(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2 (kT)^2}{6} g'(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(kT)^4 g'''(\mu) + \cdots \tag{8.6a}$$

または $\varphi(\varepsilon_0)=0$ として

$$-\int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varphi(\varepsilon) \frac{df}{d\varepsilon}\, d\varepsilon = \varphi(\mu) + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \varphi''(\mu) + \frac{7\pi^4}{360}(kT)^4 \varphi^{(\mathrm{IV})}(\mu) + \cdots \tag{8.6b}$$

［**証明**］

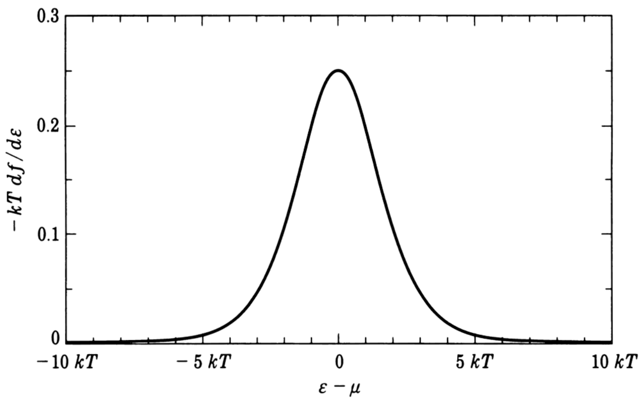
$$I = \int_{\varepsilon_0}^{\infty} f(\varepsilon) \frac{d\varphi}{d\varepsilon}\, d\varepsilon = f(\varepsilon)\, \varphi(\varepsilon)\Big|_{\varepsilon_0}^{\infty} - \int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varphi(\varepsilon) \frac{df}{d\varepsilon}\, d\varepsilon$$

$$= -\int_{\varepsilon_0}^{\infty} \varphi(\varepsilon) \frac{df}{d\varepsilon}\, d\varepsilon \tag{8.7}$$

を考える．ただし $\varphi(\varepsilon_0)=0$ とする．

$$\frac{df}{d\varepsilon} = -\frac{\beta}{\{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1\}\{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}+1\}}$$

は 8-3 図のように $|\varepsilon-\mu|\lesssim kT$ の範囲の外では極めて小さいから，$\varphi(\varepsilon)$ を



8-3 図　$-kT\dfrac{df}{d\varepsilon}$ のグラフ

$$\varphi(\varepsilon) = \varphi(\mu) + (\varepsilon - \mu)\,\varphi'(\mu) + \frac{1}{2}(\varepsilon - \mu)^2\,\varphi''(\mu) + \cdots$$

と展開し，(8.7) に入れ，各項ごとに積分する．そのとき，$\mu - \varepsilon_0 \gg kT$ ならば，積分の下限 ε_0 を $-\infty$ としても積分の値はほとんど変らない（強い縮退）．必要な積分公式は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{df}{d\varepsilon}\,d\varepsilon = -1$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu)^n \frac{df}{d\varepsilon}\,d\varepsilon = 0 \qquad (n = 奇数)$$

$$\begin{aligned}\int_{-\infty}^{\infty} (\varepsilon - \mu)^n \frac{df}{d\varepsilon}\,d\varepsilon &= -\frac{1}{kT}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{(\varepsilon-\mu)^n e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{\{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1\}^2}\,d\varepsilon \\ &= -(kT)^n \int_{-\infty}^{\infty} \frac{x^n e^x\,dx}{(e^x+1)^2} \\ &= -2\,(kT)^n\,n!(1-2^{-n+1})\,\zeta(n) \qquad (n = 偶数)^*\end{aligned}$$

ここに $\zeta(n) = \sum_{l=1}^{\infty} l^{-n}$，$\zeta(2) = \dfrac{\pi^2}{6}$，$\zeta(4) = \dfrac{\pi^4}{90}$ は ζ 関数である．

これらの式を (8.7) に入れれば

$$I = \varphi(\mu) + \sum_{r=1}^{\infty} 2\cdot(1-2^{1-2r})\,\zeta(2r)\,(kT)^{2r}\,\varphi^{(2r)}(\mu)$$

(8.6a) は $g = \varphi'(\varepsilon)$ としたものである．

低温度での Fermi ポテンシャル $\boldsymbol{\mu(T)}$　公式 (8.6) の応用はいろいろあるが，それらは問題として取扱う．ここにはその一つの結果として公式

$$\mu = \mu_0\left\{1 - \frac{\pi^2}{6}\frac{d\log D(\mu_0)}{d\log \mu_0}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\} \tag{8.8}$$

をあげておく．

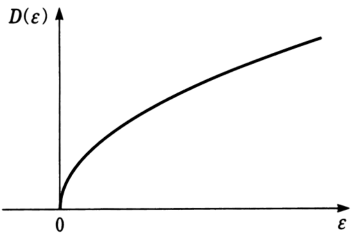
$$\begin{aligned}* \int_0^{\infty} \frac{x^n e^x\,dx}{(e^x+1)^2} &= -\int_0^{\infty} x^n \frac{d}{dx}\left(\frac{1}{e^x+1}\right)dx = n\int_0^{\infty}\frac{x^{n-1}}{e^x+1}\,dx \\ &= n\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^k\int_0^{\infty} x^{n-1}e^{-(k+1)x}\,dx = n!\sum_{k=0}^{\infty}\frac{(-1)^k}{(k+1)^n} \\ &= n!\left(\sum_{l=奇数}\frac{1}{l^n} - \sum_{l=偶数}\frac{1}{l^n}\right) = n!\left(\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{l^n} - 2\sum_{l=偶数}\frac{1}{l^n}\right) \\ &= n!\left(1-\frac{2}{2^n}\right)\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{l^n} = n!\,(1-2^{1-n})\,\zeta(n)\end{aligned}$$

§8.3　結晶体内電子のエネルギーバンド

自由な電子についての状態密度 $D(\varepsilon)$ は,

$$D(\varepsilon)=2\cdot\frac{4\pi V}{h^3}p^2\frac{dp}{d\varepsilon}\qquad\left(\varepsilon=\frac{p^2}{2m},\text{ 因子 2 はスピンの自由度}\right)$$

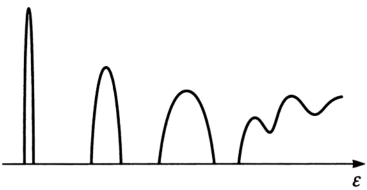
$$=\frac{8\pi V}{h^3}(2m^3\varepsilon)^{1/2}\tag{8.9}$$



8 - 4 図　自由電子の状態密度

(8 - 4 図)のように ε について放物線である.

しかし, 固体の中にある電子は一般に結晶の周期性の影響をうけ, そのため状態密度 $D(\varepsilon)$ は 8 - 5 図に示すようにいくつかの群に分かれる. これを結晶内電子の**バンド構造**という. その形は, 個々の物質の特性である.



8 - 5 図

なぜバンド構造が生ずるか, ということは本書の問題ではないから, 詳細は他書にゆずって, ただ, ごく概念的なことを説明しておく.

よく知られているように, 孤立した原子に属する電子のとりうる状態は, 量子力学によって定まり, バラバラの（離散的な）エネルギー準位をつくる. 結晶体の中では, 一つ一つの電子はそれぞれの原子に専属することをやめて, 結晶内の全部の原子に共有のものになる. このため, 結晶内電子は, 原子的な性格と, 自由電子的な性格の二重性を帯び, 原子的なバラバラのエネルギー準位がそれぞれある幅のエネルギーの範囲にひろがり, 8 - 5 図のような状態密度の曲線のグループができる. 低いエネルギーのバンドは, 原子的エネルギー準位に対応するが, 高いエネルギーのバンドは重なりあって単純ではない.

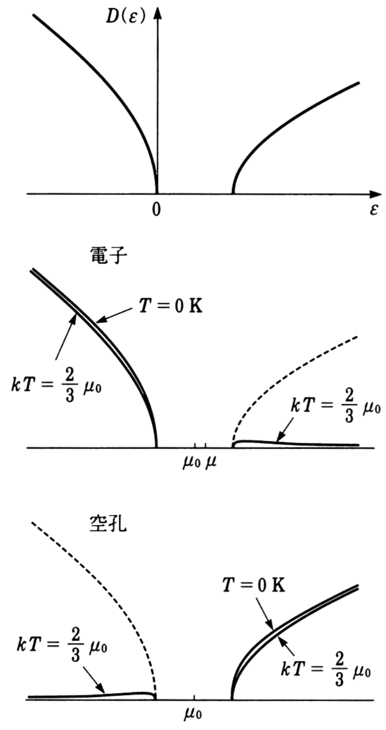
§8.4　空　孔

$$\overline{n_\tau'}=1-\overline{n_\tau}=\frac{1}{e^{-(\varepsilon_\tau-\mu)/kT}+1}\tag{8.10}$$

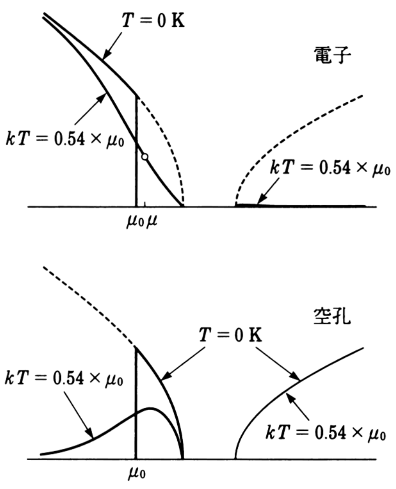
は1粒子状態 τ が占有されていない確率を表す．各状態が占有されている場合を標準とし，状態 τ が占有されていないことを，τ に**空孔が存在する**と表現すれば，粒子の代りに空孔をあたかも粒子のように考えて話を進めることができる．

特に電子系の場合，運動量 $\boldsymbol{p}$，エネルギー $\varepsilon(\boldsymbol{p})$ をもつ1電子状態が空席であることを空孔（**正孔**ともいう）で表現すれば，それらは，

$$\left.\begin{array}{ll}\text{電　荷：} & e' = +\,|e| \\ \text{運動量：} & \boldsymbol{p}' = -\,\boldsymbol{p} \\ \text{エネルギー：} & \varepsilon'(\boldsymbol{p}') = \text{const.} - \varepsilon(\boldsymbol{p}) \\ \text{Fermi ポテンシャル：} & \mu' = \text{const.} - \mu\end{array}\right\} \tag{8.11}$$



8-6 図



8-7 図

をもち，Fermi 分布

$$\overline{n_{p'}{}'} = \frac{1}{e^{(\varepsilon'_{p'}-\mu')/kT}+1} \tag{8.12}$$

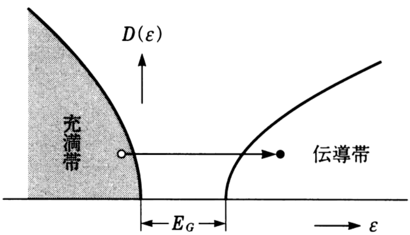
にしたがうことになる．

8-6図，8-7図は，ある一つのバンドが0Kでちょうど電子で満たされる場合，またはほとんど満たされている場合について，そのバンドとその上のバンドにおける電子の分布，およびそれを空孔の分布として表現したものを表すグラフである．このような場合には，上のバンドについては電子の分布を，下のバンドについては空孔の分布を考えるのが便利である．

§8.5 半 導 体

Fermi 統計の重要な応用の一つは半導体電子の問題である．それらは演習問題として取扱われるが，ここに基礎概念だけを説明しておく．

真性半導体　　純粋の物質でエネルギーバンドが8-8図のように，0Kでは完全に電子で満たされているバンド（**充満帯**．Si，Geのようなものでは**原子価帯**ともいう）と，0Kでは完全に空いているバンド（**伝導帯**）とから成るものをいう．有限な温度では充満帯にいくらか空孔ができ，伝導帯にいくらか電子が入りこむ．これらの空孔および電子は，電気伝導性の原因となるので，0Kでは絶縁体であったものが，十分温度が高くなるとかなり伝導性を帯びる．その温度は，充満帯と伝導帯との**ギャップ** E_G によって支配される．

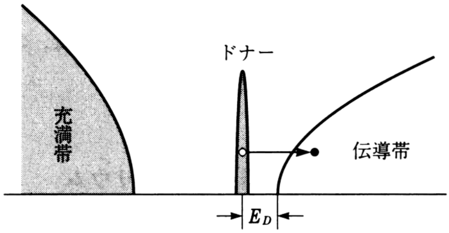


8-8図　真性半導体

不純物半導体　　E_G が大きいものでも，不純物を含むと低温度でよい伝導性を示すものがある．それは，充満帯と伝導帯の間のギャップの中に，不純物によるエネルギー準位が新たに生ずるためであるが，それには次の二つの典型的な場合が区別される．

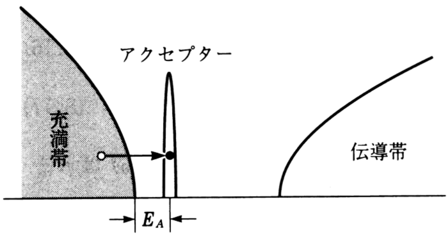
N型半導体　　8-9図のように，不純物準位は0Kでは電子によって満たされて

いて，伝導帯に電子はないが，高い温度になると，不純物準位から伝導帯に電子が移り，そのために伝導性が生ずる場合である．この種の不純物準位を**ドナー**（donor）という．
例： P，As 等を含む Ge.



8-9 図

P 型半導体　8-10 図のように，0K では電子は充満帯をちょうど満たすが，高い温度では，電子はここから，不純物準位に移り，そのため，充満帯に空孔が生じ，それが伝導性の原因となる場合である．この種の不純物準位を**アクセプター**（acceptor）という．
例： B，Al 等を含む Ge.



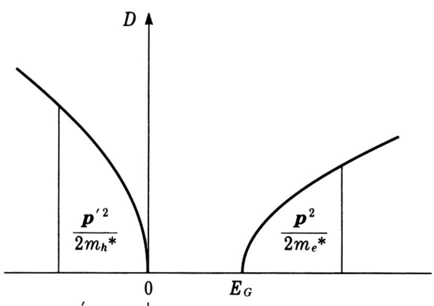
8-10 図

電子および空孔の実効質量

伝導帯にある電子，充満帯にある空孔のエネルギーと運動量の関係は一般には複雑であるが，半導体では，伝導帯の底，充満帯の頂上の付近のエネルギーをもつ電子，空孔が普通 問題になる．それらに対しては，

$$\left.\begin{aligned} \varepsilon(\boldsymbol{p}) &= E_G + \frac{1}{2m_e^*}\boldsymbol{p}^2 \qquad (\text{電子}) \\ \varepsilon'(\boldsymbol{p}') &= \frac{1}{2m_h^*}\boldsymbol{p}'^2 \qquad (\text{空孔}) \end{aligned}\right\} \tag{8.13}$$

のような簡単な近似がしばしば用いられる．すなわち，伝導帯電子は質量が m_e^* の自由電子のように，空孔は質量 m_h^*，電荷 $+|e|$ の陽電子のように振舞う．m_e^*, m_h^* を実



8-11 図

効質量という．もっと一般には，実効質量はテンソル量で，かつ運動量の関数とみなければならない．(8.13) を仮定すれば，状態密度 $D(\varepsilon)$ は，自由電子の場合と同様に，放物線的になる(8-11 図)．

§8.6　Bose 統計，液体ヘリウム

Bose 統計にしたがう粒子に対しては，公式

$$\overline{n_\tau} = \frac{1}{e^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} - 1} \tag{8.14}$$

$$E = \sum \varepsilon_\tau \overline{n_\tau} = \sum_\tau \frac{\varepsilon_\tau}{e^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} - 1} \tag{8.15}$$

$$N = \sum \overline{n_\tau} = \sum_\tau \frac{1}{e^{(\varepsilon_\tau - \mu)/kT} - 1} \tag{8.16}$$

$$F = N\mu + kT \sum_\tau \log\left(1 - e^{-(\varepsilon_\tau - \mu)/kT}\right) \tag{8.17}$$

が成り立つ(§5.15)．普通，N は与えられたものであるから，(8.16) は μ を T, N/V の関数として定める式となる．

$$f(\varepsilon) = \frac{1}{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} - 1} \tag{8.18}$$

を **Bose 分布関数**という．$f(\varepsilon)$ は 8-12 図のように $\varepsilon \to \mu$ で ∞ になるから，ε の最小値を 0 とすると，

$$\mu \leqq 0 \tag{8.19}$$

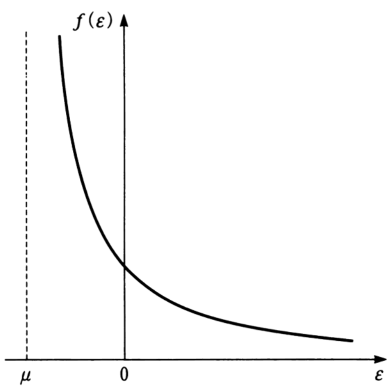
でなければならない．

$$|\mu| \gg kT$$

ならば，非縮退で，Boltzmann 統計で代用してさしつかえない．

$$|\mu| \sim kT \tag{8.20}$$

の場合に著しい縮退が起こる．その条件は



8-12 図　Bose 分布関数

$$\frac{N}{V} \gtrsim \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3}$$

であるが，Bose 粒子として実際上，この条件を満たすほど軽く（m 小），密度が大きく，かつ低温度で粒子が自由に運動する状態に存在し得るものはヘリウムだけである．

液体ヘリウム II　ヘリウムガスは 4.22 K で液化するが，これを冷すと，2.17 K で異常比熱を示し，ある第 2 種の相転移（λ 転移）を起こす．この上の相を**液体ヘリウム I**，その下の相を**液体ヘリウム II** という．液体ヘリウム II は，極めて異常な液体で，量子液体と称せられ，量子論的な効果がマクロに現れているものである．これについての詳細に立入ることはできないが，この λ 転移は，本質的に Bose 粒子の縮退現象である **Bose - Einstein 凝縮**であると考えられていることに注意しておく．

例　　題

【1】 縮退が十分強い場合の理想 Fermi 気体（スピン 1/2 の粒子より成る）の Fermi ポテンシャルおよび内部エネルギーを T^4 の項まで求めよ．

【解】 体積 V の箱の中にある 1 個の粒子の状態密度は第 5 章 問題［6］で取扱った．いまスピンの二つの向きの可能性を考えると，

$$D(\varepsilon)=\frac{2V}{h^3}\frac{d}{d\varepsilon}\int_0^\varepsilon 4\pi p^2\,dp \qquad (p^2=2m\varepsilon)$$

$$=2\cdot 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\varepsilon^{1/2} \tag{1}$$

0 K で $\varepsilon \leqq \mu_0$ までの状態が占められているとすると，N を全粒子数として

$$\int_0^{\mu_0}D(\varepsilon)\,d\varepsilon=4\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}\int_0^{\mu_0}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon=\frac{8\pi}{3}V\left(\frac{2m}{h^2}\mu_0\right)^{3/2}=N$$

$$\therefore\quad \mu_0=\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \tag{2}$$

（1）はまた

$$D(\varepsilon)=\frac{3}{2}N\varepsilon^{1/2}\Big/\mu_0{}^{3/2} \tag{3}$$

と書かれる．有限な温度では (8.3)′ により

$$\int_0^\infty f(\varepsilon)\,D(\varepsilon)\,d\varepsilon=\frac{3}{2}N\mu_0{}^{-3/2}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}f(\varepsilon)\,d\varepsilon=N \tag{4}$$

公式 (8.6 a) で $\varepsilon_0=0,\ g(\varepsilon)=\varepsilon^{1/2}$ とすると，（4）は

$$\left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2}\left\{1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2+\frac{7\pi^4}{640}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^4+\cdots\right\}=1 \tag{5}$$

$$\therefore\quad \mu=\mu_0\left\{1+\frac{\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2+\frac{7\pi^4}{640}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^4+\cdots\right\}^{-2/3}$$

$$= \mu_0 \left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 + \frac{\pi^4}{720}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \cdots\right\} \tag{6}$$

これから，第1近似として

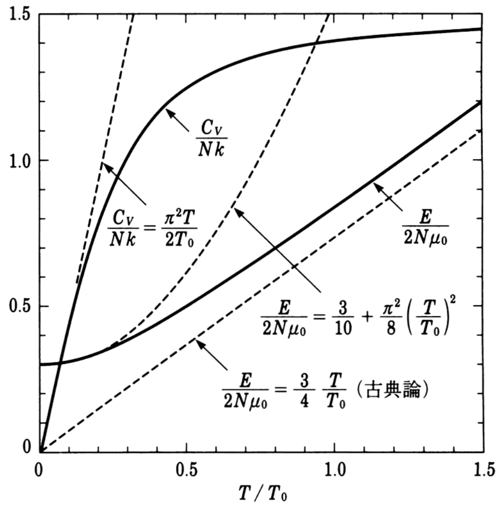
$$\mu = \mu_0 \left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\}$$

これをさらに（6）の右辺に入れて第2近似まで求めると，

$$\mu = \mu_0 \left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 - \frac{\pi^4}{80}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4 + \cdots\right\} \tag{7}$$

内部エネルギー E は (8.2)′ より

$$E = \int_0^\infty \varepsilon\, D(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{3}{2}\frac{N}{{\mu_0}^{3/2}}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon)\, d\varepsilon \tag{8}$$



8 - 13 図

であるから，(8.6 a) で $g(\varepsilon) = \varepsilon^{3/2}$ として

$$E = \frac{3}{5} N \left(\frac{\mu}{\mu_0}\right)^{3/2} \mu \left\{1 + \frac{5\pi^2}{8}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^2 - \frac{7\pi^4}{384}\left(\frac{kT}{\mu}\right)^4 + \cdots\right\} \tag{9}$$

となる．この μ に（7）を代入すれば

$$E = \frac{2}{5} N\mu_0 \left\{1 + \frac{5\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 - \frac{\pi^4}{16}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^4 + \cdots\right\} \tag{10}$$

が得られる．

（注）（6）の第1項および第2項までとったときのグラフは 8 - 17 図（問題［16］の解）に示してある．

【2】 状態密度を $D(\varepsilon)$ とすると，理想 Fermi 気体の比熱は十分低温で

$$C_V = \frac{\pi^2}{3} k^2 T\, D(\mu_0)$$

であることを示せ．

【解】 (8.3)′ より，0 K では

$$\int_0^{\mu_0} D(\varepsilon)\; d\varepsilon = N \tag{1}$$

T K では

$$\int_0^\infty D(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon = N \tag{2}$$

である．(8.6 a) を用いて，(2) は

$$N = \int_0^\mu D(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 D'(\mu) + \cdots \tag{3}$$

となる．(3) から (1) を引くと，

$$\int_{\mu_0}^\mu D(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 D'(\mu) + \cdots = 0 \tag{4}$$

となる．十分低温では $\mu - \mu_0 \ll \mu_0, \mu$ であるから，(4) は
$(\mu - \mu_0)\, D(\mu_0) + (\pi^2/6)(kT)^2 D'(\mu_0) + \cdots = 0$ と近似することができる．ゆえに

$$\mu \cong \mu_0 - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \left(\frac{d}{d\varepsilon}\log D(\varepsilon)\right)_{\varepsilon=\mu_0} \tag{5}$$

一方，(8.6 a) を用い，

$$E = \int_0^\infty \varepsilon\, f(\varepsilon)\, D(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_0^\mu \varepsilon\, D(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \left(\frac{d}{d\varepsilon}\varepsilon\, D(\varepsilon)\right)_{\varepsilon=\mu} + \cdots \tag{6}$$

であるが，この第 1 項は $\mu - \mu_0 \ll \mu_0$ により

$$\int_0^\mu \varepsilon\, D(\varepsilon)\, d\varepsilon \cong \int_0^{\mu_0} \varepsilon\, D(\varepsilon)\, d\varepsilon + (\mu - \mu_0)\mu_0 D(\mu_0) \cong \int_0^{\mu_0} \varepsilon\, D(\varepsilon)\, d\varepsilon - \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 \mu_0\, D'(\mu_0)$$

となるから，(6) は結局

$$E \cong \int_0^{\mu_0} \varepsilon\, D(\varepsilon)\, d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(kT)^2 D(\mu_0) \tag{7}$$

となる．ゆえに $C_V = (\partial E/\partial T)_V \cong (\pi^2/3)k^2 T\, D(\mu_0)$ が得られる．

特に状態密度 (8.9) を使えば，例題 [1] の解の (3) 式によって $D(\mu_0) = 3N/(2\mu_0)$ であるから，

$$\dot{C}_V \cong \frac{\pi^2}{2} Nk \frac{T}{T_0} \qquad \left(T_0 = \frac{\mu_0}{k}\right) \tag{8}$$

【3】 エネルギーギャップ E_G をもつ真性半導体の伝導電子密度を n，空孔密度を p とおく．伝導電子と空孔をそれぞれ実効質量 m_e, m_h をもつ自由粒子と見なせば，

$$n = p = 2\left\{\frac{2\pi(m_e m_h)^{1/2} kT}{h^2}\right\}^{3/2} e^{-E_G/2kT}$$

となること，またこの電子系の Fermi ポテンシャルは

$$\mu = \frac{1}{2}E_G + \frac{3}{4}kT\log\frac{m_h}{m_e}$$

であることを示せ．ただし $E_G \gg kT$ とする（エネルギーの原点は充満帯の上端に選ぶ）．$E_G = 0.7\,\mathrm{eV}$, $T = 300\,\mathrm{K}$, $m_h = m_e = m$ としたとき $n\,(= p)$ はどのくらいになるか．

【解】 伝導電子のエネルギー準位を ε_i，充満帯電子のエネルギー準位を ε_j と記すと，電子の総数 N は，

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} + 1} + \sum_j \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j - \mu)} + 1} \tag{1}$$

真性半導体では充満帯の状態数は N である $(\sum_j 1 = N)$ から，(1) は

$$\sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}+1}=\sum_j\left\{1-\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_j-\mu)}+1}\right\}=\sum_j\frac{1}{e^{\beta(-\varepsilon_j+\mu)}+1} \tag{2}$$

となる．左辺は伝導電子の数（単位体積当り n），右辺は空孔の数（単位体積当り p）である．仮定により $\varepsilon_i, \varepsilon_j$ はそれぞれ，運動量 $\boldsymbol{p}$ に対し

$$\varepsilon_i=E_G+\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_e},\qquad \varepsilon_j=-\frac{\boldsymbol{p}^2}{2m_h} \tag{3}$$

で与えられるから，(2) は

$$n=p \tag{4}$$

ただし

$$n=\frac{2}{h^3}\int\frac{d\boldsymbol{p}}{e^{\beta(E_G-\mu+\boldsymbol{p}^2/2m_e)}+1} \tag{5}$$

$$p=\frac{2}{h^3}\int\frac{d\boldsymbol{p}}{e^{\beta(\mu-\boldsymbol{p}^2/2m_h)}+1} \tag{6}$$

と書かれる．0 K では $n=p=0$ であるから，温度が非常に高くならない限りは n も p も小さく，縮退してはいないと考えられる．$E_G-\mu\gg kT, \mu\gg kT$ が成り立っていればそのようになるはずであるから，(5)，(6) を Boltzmann 分布で近似し，

$$n\sim\frac{2}{h^3}\int e^{-\beta(E_G-\mu+\boldsymbol{p}^2/2m_e)}\,d\boldsymbol{p}=2\cdot\left(\frac{2\pi m_e kT}{h^2}\right)^{3/2}e^{-(E_G-\mu)/kT} \tag{7}$$

$$p\sim\frac{2}{h^3}\int e^{-\beta(\mu+\boldsymbol{p}^2/2m_h)}\,d\boldsymbol{p}=2\cdot\left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2}\right)^{3/2}e^{-\mu/kT} \tag{8}$$

とする．(4) の条件から $e^{\mu/kT}$ を決めれば

$$e^{\mu/kT}=\left(\frac{m_h}{m_e}\right)^{3/4}e^{E_G/2kT} \tag{9}$$

これを (7)，(8) に入れると，

$$n=p=2\cdot\left[\frac{2\pi(m_e m_h)^{1/2}kT}{h^2}\right]^{3/2}e^{-E_G/2kT} \tag{10}$$

を得る．(9) から

$$\mu=\frac{1}{2}E_G+\frac{3}{4}kT\log\frac{m_h}{m_e} \tag{11}$$

$\log(m_h/m_e)$ を 1 の程度の数とすると，$T\sim E_G/k$ の程度にならない限り，μ はほぼギャップ E_G の中央にある．E_G を 0.7 eV とすれば $E_G/k=0.81\times10^4$ K となる．普通の温度では $E_G/k\gg T$ で $E_G-\mu\gg kT, \mu\gg kT$ が正しい．$T=300$ K, $m_h=m_e=m$, $E_G=0.7$ eV とすると，$n=p=4.83\times10^{15}\times(300)^{3/2}e^{-0.41\times10^4/300}\sim1.6\times10^{13}\,\mathrm{cm}^{-3}$ となる．

【4】 伝導帯の下端よりも E_D だけ低いドナー準位をもつ不純物原子を含む n 型半導体がある．単位体積当り，ドナーの数を N_D，ドナー準位にある電子数を n_D，伝導帯電子の数を n とすれば，

$$\frac{n(N_D-n_D)}{n_D}=\frac{1}{2}N_C e^{-E_D/(kT)}$$

なる関係が成り立つことを示し，その意味を解釈せよ．ただし，一つのドナー準位には同時に 2 個の電子は入りえないとする．ここに，伝導帯電子の実効質量を m^* とし，$N_c=$

$2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$ とおいた．また伝導帯電子は縮退していないものとする．

【解】 単位体積の物質を考える．ドナー準位にある電子の自由エネルギー F を考えると，

$$F = -n_D E_D - kT\log\left\{\frac{N_D!}{n_D!(N_D-n_D)!}\cdot 2^{n_D}\right\} \tag{1}$$

$$= -n_D E_D - kT\left\{n_D\log 2 - n_D\log\frac{n_D}{N_D} - (N_D-n_D)\log\frac{N_D-n_D}{N_D}\right\} \tag{2}$$

となる．ここに（1）の第2項の log の中は，ドナー N_D 個のうち n_D 個を電子で埋め，その電子のおのおのが + または − のスピンをもっているとした状態の総数である．（2）はこれを Stirling の公式によって書き直した．これからドナー準位にある電子の化学ポテンシャル μ は

$$\mu = \frac{\partial F}{\partial n_D} = -E_D - kT\left\{\log 2 - \log\frac{n_D}{N_D-n_D}\right\} \tag{3}$$

となる．これから

$$\frac{n_D}{N_D-n_D} = 2\cdot e^{(E_D+\mu)/kT} \tag{4}$$

あるいは

$$n_D = \frac{N_D}{\dfrac{1}{2}e^{-(E_D+\mu)/kT}+1} \tag{5}$$

一方，伝導電子の数 n はスピンによる重率2を考慮して

$$n = \frac{2}{h^3}\int\frac{d\boldsymbol{p}}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1} \qquad \left(\varepsilon = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m^*}\right) \tag{6}$$

で与えられるが，縮退していないとするから，

$$n = \frac{2}{h^3}\int e^{-(\varepsilon-\mu)/kT}\,d\boldsymbol{p} = 2\cdot\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/2}\cdot e^{\mu/kT} = N_c\,e^{\mu/kT} \tag{7}$$

（4）と（7）から μ（あるいは絶対活動度 $e^{\mu/kT}$）を消去すれば題意のように

$$\frac{n\,(N_D-n_D)}{n_D} = \frac{1}{2}N_c\,e^{-E_D/kT} \tag{8}$$

が得られる．以上は，ドナーにある電子と伝導電子との平衡，いいかえれば

$$\mathrm{D} \rightleftharpoons \mathrm{D}^+ + \mathrm{e} \tag{9}$$

(D は電子を含むドナー，D^+ は電子を失ったドナー，e は伝導電子）なる解離平衡を定めるという考え方である．$[\mathrm{D}] = n_\mathrm{D}$，$[\mathrm{D}^+] = N_\mathrm{D} - n_\mathrm{D}$，$[\mathrm{e}] = n$ であるから，（8）は

$$[\mathrm{D}^+][\mathrm{e}]/[\mathrm{D}] = K(T) \tag{10}$$

という質量作用の法則を表す．

［別解］ N_D 個のドナーについて大きな分配関数をつくる．ドナーは互いに独立であり，一つのドナーは電子を含まないか，+ スピンまたは − スピンの電子1個を含むだけであるから，

$$\Xi_D = \{1 + 2\lambda e^{E_D/kT}\}^{N_D} \tag{11}$$

ここに $\lambda = e^{\mu/kT}$ は電子の絶対活動度である．(11) からドナーにある電子の数の平均として，

$$n_D = \lambda \frac{\partial \log \Xi_D}{\partial \lambda} = \frac{2\lambda e^{E_D/kT}}{1 + 2\lambda e^{E_D/kT}} N_D = \frac{N_D}{\dfrac{1}{2} e^{-(E_D+\mu)/kT} + 1}$$

が得られる．これは（5）と同じで，以下の議論は同様となるから省略する．ここの考え方はFermi分布を T - μ カノニカル分布から導く考え方と同じで，その意味で（5）はFermi分布の拡張になっている．

（注） 一つのドナーにはスピンのいかんによらず電子はただ1個しか入らないと仮定したために，普通のFermi分布と異なる（5）を用いなければならなかった．もしこの制限を除き，違ったスピンをもつ電子は**独立に**一つのドナーに入るとすれば，（5）の代りに

$$n_D = \frac{2N_D}{e^{-(E_D+\mu)/kT} + 1} \qquad （2はスピンの自由度） \tag{12}$$

とおかれる．この場合，（8）は次のようになる．

$$\frac{n(2N_D - n_D)}{n_D} = N_c\, e^{-E_D/kT} \tag{13}$$

【5】 体積 V，粒子数 N の理想Bose気体において，1粒子準位の最低状態 ($\boldsymbol{p} = 0$) に存在する粒子の数を N_0，それ以外の状態 ($\boldsymbol{p} \neq 0$) に存在する粒子の数を N' とすれば，ある温度 T_c を境とし，$T > T_c$ では $N_0 = o(N)$ であるが $T < T_c$ では $N_0 = O(N)$ となることを示せ．また T_c 以下では化学ポテンシャル μ は一定値 ($= 0$) をとることを示せ（Bose - Einstein凝縮）．

【解】 理想Bose気体の1粒子量子状態のエネルギーを ε_i とすると，粒子の総数 N は，(8.16) により

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \qquad \left(\beta = \frac{1}{kT}\right) \tag{1}$$

である．これを

$$N = N_0 + N', \qquad N_0 = \frac{g_0}{e^{-\beta\mu} - 1}, \qquad N' = \sum_{i \neq 0} \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_i - \mu)} - 1} \tag{2}$$

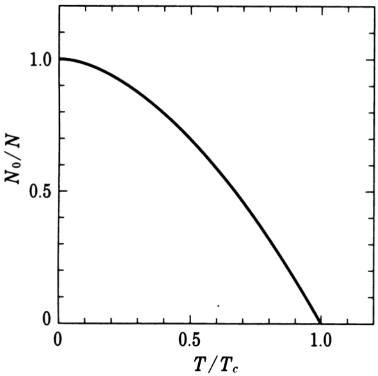
と書く．ここに $g_0 (= 1)$ は最低エネルギー状態 $\varepsilon_0 = 0$ の縮重度（$= 1$ としてよい）である．N' は ε_0 以外の状態にある粒子の総数であるが，全体積 V は大きいとするから，和を自由粒子の状態密度 $D(\varepsilon) = 2\pi V(2m/h^2)^{3/2}\varepsilon^{1/2}$（第5章 問題［6］）を用いた積分

$$\begin{aligned} N' &= 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{1/2}\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon - \mu)} - 1} \\ &= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\, dx}{e^{x - \beta\mu} - 1} \\ &= V \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} F_{3/2}(\alpha) \qquad (\alpha = -\beta\mu) \end{aligned} \tag{3}$$

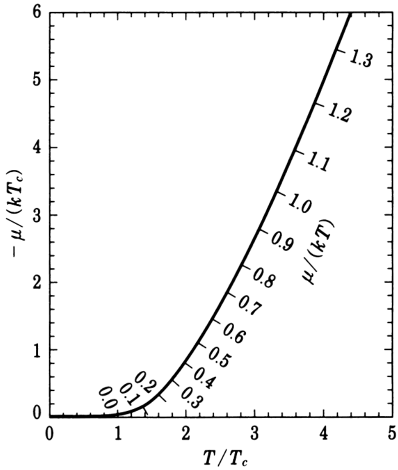
でおき代えてよい．この積分は $\varepsilon^{1/2}$ が $\varepsilon = 0$ で0になるから $\varepsilon_0 = 0$ の状態を含まない．このために（2）で N_0 を別にする必要があったのである．また $F_{3/2}(\alpha)$ は

$$F_{3/2}(\alpha) \equiv \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\, dx}{e^{x+\alpha} - 1} = \sum_{n=1}^\infty e^{-n\alpha}/n^{3/2} \tag{4}$$

で定義される関数であるが，（4）の展開式でわかるように，これは $\alpha = -\beta\mu \geqq 0$ の範囲



8 - 14 図



8 - 15 図　理想 Bose 気体の化学ポテンシャル

でのみ収束し，しかも α については単調に減少するから，

$$F_{3/2}(\alpha) \leqq F_{3/2}(0) = \sum_{n=1}^{\infty} n^{-3/2} \cong 2.612 \quad \left(= \zeta\left(\frac{3}{2}\right)\right) \tag{5}$$

である．したがって，(3) は

$$N' < V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \times 2.612$$
$$= N'_{\max}(T) \tag{6}$$

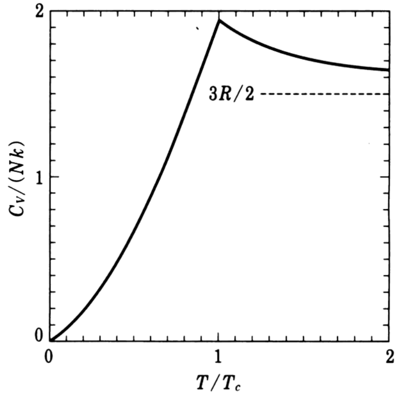
となり ε_0 以外にある粒子の数に上限があることになる．温度が低くなるとこの上限が低くなる．もし $N'_{\max}(T) < N$ となるならば，$N - N'_{\max}$ 個の粒子は ε_0 の状態に入らなければならない．すなわち，与えられた N に対し

$$2.612\left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{N}{V} \tag{7}$$

で定まる T_c が臨界温度で，$T < T_c$ で(2)の式は $\mu = 0$ の解をもち

$$\left.\begin{aligned} N' &= N(T/T_c)^{3/2} \\ N_0 &= N\{1-(T/T_c)^{3/2}\} \end{aligned}\right\} \tag{8}$$

となる．



8 - 16 図　理想 Bose 気体の比熱

（注） $T > T_c$ では

$$N = N' = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} F_{3/2}(-\beta\mu) \tag{9}$$

は $\mu < 0$ の解をもつ．このときには実際 $N_0 = O(1)$ で，$N' = O(N)$ に比べて無視される．$T \to T_c$ にしたがい，μ は 0 に近づき，$T < T_c$ では $\mu = 0$，$N_0 = O(N)$ となるのである（8－15 図参照）．

【6】 光子気体の化学ポテンシャルはゼロであることを示せ．

【解】 容器中の光子の個数は，光が物質から発射され，また吸収されるから，一定ではなく，その熱平衡値が容器の体積 V と気体の温度 T との関数として定まるにすぎない．第5章問題［31］の Bose 分布を導く計算で，粒子の総数が一定という制限条件が課されていないから，Lagrange の未定乗数としての化学ポテンシャルは Bose 分布 (8.14) に入ってこない．これは (8.14) で $\mu = 0$ とおくことを意味する．

（注） 光子の総数 N の熱平衡値は，カノニカル集団の分配関数で最大項をとる近似の立場からいえば，自由エネルギー $F(T, V, N)$ を極小にするように定まる：$(\partial F/\partial N)_{T,V} = 0$．これは $\mu = 0$ にほかならない．

［別解］ 容器の中に閉じ込められた電磁波は固有振動の重ね合せとして表される．可能な固有振動に番号 $i = 0, 1, 2, \cdots$ を付け，i 番目の固有振動の振動数を ν_i とする．各固有振動は互いに独立な調和振動であるから，調和振動の量子数を n_i とすると

$$E(n_0, n_1, \cdots) = \sum_i n_i h\nu_i \tag{1}$$

が，量子数 $(n_0, n_1, \cdots)$ で指定される電磁波のもつエネルギーである．上式では零点エネルギーを除いてある．これはエネルギーの原点をずらせて，n_i をエネルギー $h\nu_i$ をもつ光子の個数と解釈するためである．カノニカル集団の分配関数は，（1）によれば

$$Z(T, V) = \sum_{n_0=0}^{\infty}\sum_{n_1=0}^{\infty}\cdots \exp\left\{-\frac{E(n_0, n_1, \cdots)}{kT}\right\} = \prod_i \{1 - e^{-h\nu_i/kT}\}^{-1} \tag{2}$$

となる．n_j の平均値はそれぞれの固有振動について独立であるから，

$$\overline{n_j} = \sum_{n_j=0}^{\infty} n_j e^{-n_j h\nu_j/kT} \Big/ \sum e^{-n_j h\nu_j/kT} = \frac{1}{e^{h\nu_j/kT} - 1} \tag{3}$$

これを (8.14) と比べて $\mu = 0$ を得る．したがって（2）は光子気体に対する大分配関数になっている．

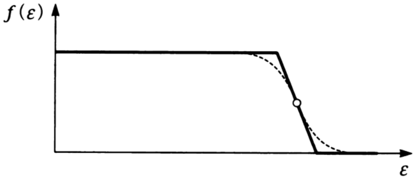
演 習 問 題

〔A〕

【1】 ある物質中の電子の状態密度 D は $\varepsilon \geqq 0$ で一定値 D をもつ（$\varepsilon < 0$ では 0）とし，電子の総数を N とする．（i） 0 K における Fermi ポテンシャルの値 μ_0，（ii） この

電子系が強く縮退する場合と縮退しない場合とを区別する条件を定め，(iii)　強く縮退している場合に比熱が T に比例することを示せ．

【2】 有限な温度の Fermi 分布 $f(\varepsilon)$ は，粗い近似として右図のような折線で表してもよい．この近似を用い，前問の電子系の比熱が低温度において T に比例することを初等的に示せ．



【3】 Fermi 分布をもつ電子系のある物理量 I が

$$I = \int_0^\infty g(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon$$

$$\equiv \int_0^\infty \psi(\varepsilon)\, D(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (g = \psi D)$$

で表されるとする．ここに f は Fermi 分布関数，D は状態密度である．強く縮退している場合，公式

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_\mu = \frac{\pi^2}{3} k^2 T\, g'(\mu_0) + O(T^3)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \mu}\right)_T = g(\mu_0) + O(T^2)$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_N = \frac{\pi^2}{3} k^2 T\, \psi'(\mu_0)\, D(\mu_0) + O(T^3)$$

が成り立つことを示せ．（ヒント：(8.7) 以下の計算にならえ．）

【4】 磁場 $\boldsymbol{H}$ の中に置かれた電子は，そのスピン磁気モーメントが $\boldsymbol{H}$ に平行に向くか，逆平行に向くかによって $\pm \mu_B H$ のエネルギーをもつ．0 K で完全に縮退している自由電子系のスピン常磁性磁化率 χ_S を求めよ．

【5】 一般の温度における電子系のスピン常磁性磁化率は

$$\chi = 2{\mu_B}^2 \int^\infty D'(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon \qquad (D \text{ はスピンの自由度を除いた単位体積当りの状態密度})$$

で与えられることを示し，特に 0 K の場合，強く縮退している場合，縮退していない場合について一般的な結果を導け．またこれらの結果を自由電子系に適用せよ．

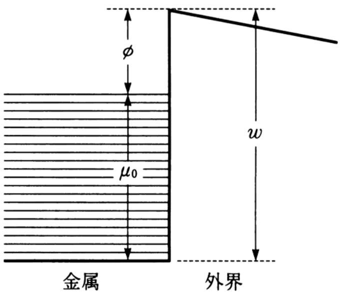
【6】 金属中には自由に運動し得る電子があると考えられる．たとえば Na において 1 原子当り 1 個の自由電子があるとすると，古典的なエネルギー等分配則によれば，Na 結晶の原子熱は 4.5R になるはずである．この理由，および実際には，普通の金属の比熱（原子熱）は Dulong - Petit の法則にしたがい，自由電子からの寄与はほとんどないようにみえる理由を説明せよ．ただし Na の原子体積は 24 cm³/mol である．

【7】 自由電子気体のスピン常磁性磁化率は強く縮退している場合と縮退していない場合とではどのように違うか．これら二つの場合の値の比はどんな意味をもつか．数式のみにたよらず，わかりやすく説明せよ．

【8】 Li および Na の価電子を自由電子と考え，これら金属の電子比熱および（単位質量当りの）スピン常磁性磁化率を計算せよ．ただし密度はそれぞれ 0.534，0.97 とする．

【9】 理想 Fermi 気体の状態方程式は $pV=(2/3)U$ と書かれることを示し，縮退が強い場合についてこの気体の圧縮率を与える公式を導け．また Na 結晶において 1 原子当り 1 個の自由電子があるものとして圧縮率を計算せよ．ただし Na の原子量は 23，比重は 0.97 とする．

【10】 金属中の自由電子は外界に対して $-w$ の位置エネルギーをもつとし，0K における Fermi 準位 μ_0 は外界より ϕ だけ低いとする．有限な温度では，Fermi 分布にしたがい高いエネルギーをもつ電子は表面から逃れ出ることができる．この金属を陰極とし適当に電位差を与え，それらの電子をすべて陽極に引きつける場合，この熱電子流（単位面積当り）が



$$I=AT^2e^{-\phi/kT}\qquad \text{(Richardson の式)}$$

で与えられることを示せ．（ϕ は普通 1 eV の程度で kT に比べて 1 桁から 2 桁大きい．）

【11】 N 個の原子を含む金属体のあるエネルギー帯が $2N-N'$ 個の電子によって占められている．このエネルギー帯は $2N$ 個の電子によってちょうど満たされるものとする．この電子の熱的性質への寄与は電子数 N' 個で，$-\varepsilon_i$ のエネルギー準位をもち，$-\mu$ の化学ポテンシャルをもつ電子気体のものと同じであることを示せ．ただし ε_i, μ は実際の電子気体のエネルギー準位，化学ポテンシャルである．

【12】 例題［4］において，十分温度が低い場合および高い場合のおのおのについて，伝導電子密度，Fermi 準位を求めよ．（ヒント：　電気的中性の条件 $n=N_D-n_D$ を用いよ．）この半導体の電気伝導度が $\sigma=(e^2n/m^*)\tau$ なる式で与えられるものとすれば（緩和時間 τ をほとんど一定として），$\log\sigma$ と $1/T$ との曲線はどのようになるか．その傾斜から何がわかるか．

【13】 充満帯の頂上よりさらに E_A だけ高いエネルギー準位をもつアクセプターを単位体積当り N_A 個含む半導体がある．充満帯に生ずる空孔の密度は温度とともにどう変るか．ただしアクセプターの密度は小さく，空孔の分布は縮退していないものとする．またアクセプターはただ一つの電子しか収容できないものとする．

【14】 光子のエネルギースペクトルが $E(\boldsymbol{q}) = \hbar cq$ （$\boldsymbol{q}$ は波数ベクトル，$q = |\boldsymbol{q}|$）であることを用いて，光子気体の Helmholtz 自由エネルギー，エントロピー，内部エネルギーおよび輻射圧を求めよ．

【15】 2 次元の理想 Bose 気体は Bose - Einstein 凝縮を起こさないことを示せ．

〔B〕

【16】 縮退温度に近い高温度における自由電子気体の比熱およびスピン磁化率を計算し，これらが古典的な極限値に近づく様子を吟味せよ．

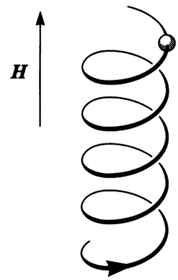
【17】 一様な磁場 H が z 方向にかけられると，電子は Lorentz 力 $e(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{H})/c$ を受け，xy 面内では円運動を行う．その角振動数 ω_0 は $\omega_0 = eH/(mc)$ で与えられるが，この円運動は量子力学的には一つの調和振動に等価であり，したがって電子のエネルギー準位は磁場の中では

$$E(l, p_z) = \frac{e\hbar}{mc} H\left(l + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2m} p_z^2 \qquad (l = 0, 1, 2, \cdots)$$

で与えられる．ここに $p_z^2/(2m)$ は z 方向の運動のエネルギーである．このような電子系が高温度にあり，Boltzmann 統計にしたがうならば，その磁気モーメントは

$$M = -N\mu_B L\left(\frac{\mu_B H}{kT}\right), \qquad L(x) = \coth x - \frac{1}{x}$$

で与えられることを示せ．ここに $\mu_B = e\hbar/(2mc) =$ Bohr 磁子 である．ただし電子のスピンはいまの場合無視する．（ヒント：量子数 l の準位は高い縮重度をもっている．この縮重度を求めるには，磁場がない場合のエネルギー $E = (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)/(2m)$ と比較し，$2\mu_B Hl < (p_x^2 + p_y^2)/(2m) < 2\mu_B H(l+1)$ の範囲の状態が磁場 H によって $2\mu_B H\left(l + \frac{1}{2}\right)$ の準位に束ねられることに注意すればよい．）



磁場の中の
電子の運動

【18】 実効質量 m^* をもつ電子が密度 n をもっている．ここに磁場 H が与えられた場合，電子の軌道運動とスピンとを同時に考えると，磁化率 χ は，この電子系が縮退していないならば

$$\chi = n\left(\mu_B^2 - \frac{1}{3}\mu_B^{*2}\right)\Big/(kT)$$

で与えられることを示せ．ここに μ_B は Bohr 磁子，$\mu_B^* = e\hbar/(2m^*c)$ はこの電子の軌道運動に関する実効 Bohr 磁子である．

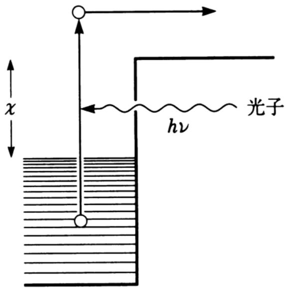
【19】 金属の光電効果において，振動数 ν の単位の強さの光に対する光電流 I は次の形の

式で表されることを示せ：

$$I \propto AT^2 \phi\left(\frac{h[\nu - \nu_0]}{kT}\right)$$

$$\phi(\delta) = \int_0^\infty \log\left(1 + e^{\delta - y}\right) dy$$

ここに ν_0 は限界振動数，すなわち $h\nu_0 = \chi$（χ は仕事関数）である．A は定数．



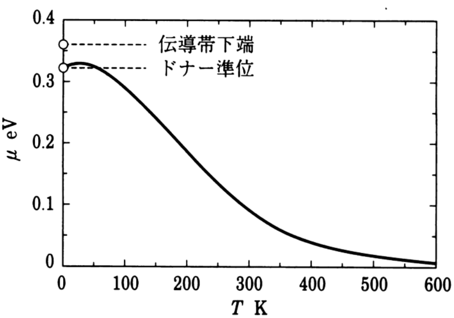
また $\delta = h(\nu - \nu_0)/(kT) \gtrless 0$ のそれぞれの場合について，

$$\phi = \begin{cases} e^{\delta} - \dfrac{e^{2\delta}}{2^2} + \dfrac{e^{3\delta}}{3^2} - \cdots & (\delta \leqq 0) \\ \dfrac{\pi^2}{6} + \dfrac{\delta^2}{2} - \left(e^{-\delta} - \dfrac{e^{-2\delta}}{2^2} + \dfrac{e^{-3\delta}}{3^2} - \cdots\right) & (\delta \geqq 0) \end{cases}$$

なる展開式を導け．

（注）光電効果は，図に示すように，金属内電子がエネルギー $h\nu$ の光子を表面の付近で吸収し，外部に逃れ出るに十分なエネルギーを得ることによって起こる．電子の表面に平行な運動量成分は光子の吸収に際して変らない．

【20】 単位体積当り $N_D = 10^{15}$ cm^{-3} のドナー，$N_A = 10^{14}$ cm^{-3} のアクセプターを含む Ge 半導体がある．ドナーと伝導帯の底とのエネルギー差 E_D は 0.04 eV とする．右図はこの半導体の Fermi 準位 μ を温度 T の関数として図示したものである（$\mu = 0$ を伝導帯と充満帯のギャップの真中にとった）．この μ と T との関係を説明せよ．ただし簡単に伝導帯の実効質量は 0.4 m であると仮定する．



【21】 スピンを考慮すれば，ドナー準位に入る電子は二つの状態をとり得る．しかし電子間の Coulomb 反発力のため，一つのドナー準位には同時に 2 個の電子は入り得ない．これを考慮して，ドナー準位にある電子によるスピン磁化率を求めよ．

【22】 縮退が弱い場合，理想 Bose 気体の内部エネルギーは

$$E = \frac{3}{2} kTV \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \frac{e^{l\mu/kT}}{l^{5/2}}$$

で与えられることを示せ．ただし μ は化学ポテンシャルである．また状態方程式，エントロ

ピー，Helmholtz 自由エネルギーの同様な展開式を求めよ．

〔C〕

【23】 高エネルギーの Fermi 粒子（スピン 1/2）は相対論的に取扱われなければならない．そのエネルギーは運動量 $\boldsymbol{p}$ の関数として，$\varepsilon = c\sqrt{\boldsymbol{p}^2 + (mc)^2}$ で与えられるとする．m は質量，c は光速度である．$|\boldsymbol{p}| = mc\sinh\theta$ とおけば，粒子数，エネルギー，圧力は

$$N = 8\pi\frac{m^3c^3}{h^3}V\int_0^\infty \frac{\sinh^2\theta\cosh\theta\,d\theta}{e^{-\beta\mu+\beta mc^2\cosh\theta}+1}$$

$$E = 8\pi\frac{m^4c^5}{h^3}V\int_0^\infty \frac{\sinh^2\theta\cosh^2\theta\,d\theta}{e^{-\beta\mu+\beta mc^2\cosh\theta}+1}$$

$$p = \frac{8\pi}{3}\frac{m^4c^5}{h^3}\int_0^\infty \frac{\sinh^4\theta\,d\theta}{e^{-\beta\mu+\beta mc^2\cosh\theta}+1}$$

で与えられることを示し，特に絶対零度での値を計算せよ．ただし $\beta = 1/(kT)$ で，μ は静止エネルギー mc^2 を含む化学ポテンシャルである．

【24】 前問の相対論的な理想 Fermi 気体が完全に縮退しているとき，$(h/[mc])3n/(8\pi^{1/3}) \ll 1$ ならば非相対論的な式

$$E \cong E_0 + K = N\left(mc^2 + \frac{3}{5}\frac{|\boldsymbol{p}_0|^2}{2m}\right), \qquad pV \cong \frac{2}{3}K$$

が成り立ち，また $(h/[mc])(3n/8\pi)^{1/3} \gg 1$ ならば相対論的極限の式

$$E \cong K = N\frac{3}{8}|\boldsymbol{p}_0|c\,, \qquad pV \cong \frac{1}{3}K$$

が成り立つことを示せ．$n = N/V$ は粒子数密度，$|\boldsymbol{p}_0|$ はエネルギーが絶対零度の化学ポテンシャルに等しくなるような運動量（限界運動量）である．

【25】 強く縮退した相対論的極限の理想 Fermi 気体（スピン 1/2）の化学ポテンシャルおよび熱容量を求めよ．

【26】 粒子の内部自由度のエネルギー準位のうち，0 と ε_1 の 2 つだけが励起されるとして，Bose - Einstein 凝縮の温度を ε_1 の関数として表せ．

【27】 縮退が弱い場合の理想量子気体について，ビリアル展開の初めの方の項を求めよ．

【28】 理想 Fermi 気体に対する密度行列を q 表示で求めよ．ただしスピンは考慮しなくてよい．

【29】 問題［17］で電子系が Fermi - Dirac 統計にしたがうとして，電子の軌道運動による磁化率を計算せよ．ただし電子は強く縮退していて $(kT \ll \mu)$，磁場は十分弱い $(\mu_B H \ll kT)$ とせよ．

（ヒント： Euler の総和公式： $\displaystyle\sum_{l=a}^{b-1} f\left(l+\frac{1}{2}\right) \cong \int_a^b f(x)\,dx - \frac{1}{24}[f'(b) - f'(a)]$,

$\left(f\left(x+\frac{1}{2}\right)-f\left(x-\frac{1}{2}\right)-f'(x)\ll f(x)\right)$ を使う。)

【30】 前問で取扱った電子系の磁化率は，磁場がかなり強くなる（$kT \lesssim \mu_B H \ll \mu$）と，磁場 H の関数として振動する項を含むようになる（de Haas - van Alphen 効果）．この振動項を求めよ．

（ヒント：(6.6) に与えられたように，状態密度 $D(\varepsilon)$ は Boltzmann 統計での 1 電子問題の分配関数 $Z(\beta)$, $\beta = 1/(kT)$, から Laplace 逆変換によって求められる：

$$D(\varepsilon)=\frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty} e^{\beta\varepsilon} Z(\beta)\, d\beta$$

ただし $c>0$ は収束座標で，エネルギー固有値 ε_τ は正とする．問題［17］の結果を利用せよ．）

問 題 解 答

【1】（i） 0 K では $\varepsilon=0$ から $\varepsilon=\mu_0$ までの準位に電子が存在するから，

$$D\mu_0 = N, \qquad \therefore \quad \mu_0 = N/D \tag{1}$$

（ii） 電子の総数 N と Fermi ポテンシャル μ との関係

$$N = D\int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \tag{2}$$

において分母の 1 を省略できる場合，すなわち

$$e^{-\beta\mu} \gg 1 \tag{3}$$

が縮退していない条件である．(3) を仮定すれば，(2) から $\dfrac{N}{D}=\displaystyle\int_0^\infty e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\, d\varepsilon = \frac{e^{\beta\mu}}{\beta}$.
これが (3) と矛盾しないためには $N/(DkT) \ll 1$ が必要．すなわち

$$N \ll DkT = (kT \text{ の幅にある状態の数}) \tag{4}$$

が縮退していない場合の条件である．言い換えれば kT の幅に入りうる電子の数が総数に比べてはるかに大きいことである．これに対して

$$e^{-\beta\mu} \ll 1 \tag{5}$$

のときは (2) の分母の 1 を省略することは許されない．すなわち，縮退している場合で，このときは $\beta\mu \gg 1$ では，(2) から

$$\begin{aligned} N &= D\left[\int_0^\mu d\varepsilon - \int_0^\mu \left(1-\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}\right) d\varepsilon + \int_\mu^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}\right] \\ &= D\left\{\mu - \int_0^\mu \frac{d\varepsilon}{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}+1} + \int_\mu^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}\right\} \\ &\cong D\left(\mu - \int_0^\infty \frac{dy}{e^{\beta y}+1} + \int_0^\infty \frac{dy}{e^{\beta y}+1}\right) = D\mu \end{aligned} \tag{6}$$

が得られ，$\beta\mu \gg 1$ の条件は

$$N \gg DkT \tag{7}$$

となる．すなわち，kT の幅に入る電子の数が総数に比べて非常に小さいことが縮退してい

る場合の条件である．

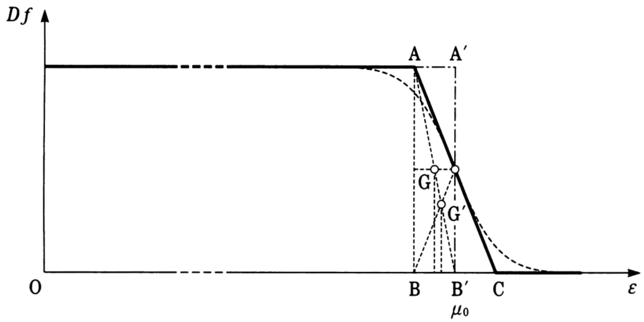
(iii) （6）と同じ近似で，エネルギーは

$$\begin{aligned} E &= \int_0^\infty \frac{\varepsilon D\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \\ &= D\left\{\int_0^\mu \varepsilon\, d\varepsilon - \int_0^\mu \frac{\varepsilon\, d\varepsilon}{e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}+1} + \int_\mu^\infty \frac{\varepsilon\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}\right\} \\ &\cong D\left\{\frac{\mu^2}{2} + 2(kT)^2\int_0^\infty \frac{x\, dx}{e^x+1}\right\} \\ &= \frac{1}{2}D\mu^2 + \frac{\pi^2}{6}D(kT)^2 \end{aligned} \tag{8}$$

（6）により（8）の第1項は温度によらない．したがって低温度では

$$\frac{dE}{dT} \cong \frac{\pi^2}{3}Dk^2T \tag{9}$$

【2】 $D(\varepsilon)f(\varepsilon)$ はこの問題では下図の破線のような形をもつ．問題に与えられているように $f(\varepsilon)$ を折線で近似すると，$D(\varepsilon)f(\varepsilon)$ は図の実線のようになる．0 K でのエネルギーと T K でのエネルギーの比較は，図の四辺形 AA′B′B の重心 G と，三角形 ABC の重心 G′ との比較に当る．G, G′ の横座標はそれぞれ



$$\text{G}: \quad \text{OB} + \frac{1}{2}\text{BB}' = \text{OB} + \frac{1}{2}\alpha kT$$

$$\text{G}': \quad \text{OB} + \frac{1}{3}\text{BC} = \text{OB} + \frac{2}{3}\alpha kT$$

である（折線の幅 BC を $2\alpha kT$ とおいた）．したがって 0 K と T K とのエネルギーの差は

$$\Delta E = \alpha kT \times \frac{1}{6}\alpha kT = \frac{\alpha^2}{6}(kT)^2 \tag{1}$$

である．ここに αkT は AA′B′B に含まれる電子の数である．特に折線が $\varepsilon = \mu$ で Fermi 分布に接するよう，$2\alpha kT = 1/|f'(\mu)| = 4kT$ ととれば，（1）から

$$C = \frac{d\Delta E}{dT} = \frac{4}{3}Dk^2T \tag{2}$$

（この係数の正しい値は前問の解の（9）のように $\pi^2/3$.）

【3】 (8.5) から

$$\left(\frac{\partial f}{\partial T}\right)_\mu = \frac{\varepsilon-\mu}{kT^2}\frac{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}}{[e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1]^2} = -\frac{\varepsilon-\mu}{T}f'(\varepsilon), \qquad \left(\frac{\partial f}{\partial \mu}\right)_T = -f'(\varepsilon)$$

であるから，(8.7) 以下を参照して，

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_\mu = -\frac{1}{T}\int_0^\infty (\varepsilon-\mu)\,g(\varepsilon)\,f'(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{\pi^2}{6}k^2T\left[\frac{d^2}{d\varepsilon^2}(\varepsilon-\mu)g\right]_{\varepsilon=\mu} + \cdots$$

$$= \frac{\pi^2}{3}k^2T\,g'(\mu) + O(T^3) \tag{1}$$

$$\left(\frac{\partial I}{\partial \mu}\right)_T = -\int_0^\infty g(\varepsilon)\,f'(\varepsilon)\,d\varepsilon = g(\mu) + O(T^2) \tag{2}$$

$g=D$ とおくと $I=N$ となる．

$$dN = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu}\right)_T d\mu + \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_\mu dT = 0$$

とおいて，

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N = -\frac{\pi^2}{3}k^2T\frac{D'(\mu)}{D(\mu)} + O(T^3) \tag{3}$$

これにより，(1)，(2) の第1項の g', g の中の μ は 0 K におけるその値 μ_0 を入れてよいことがわかる．また

$$\left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_N = \left(\frac{\partial I}{\partial \mu}\right)_T\left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_N + \left(\frac{\partial I}{\partial T}\right)_\mu$$

$$= -g(\mu)\frac{\pi^2}{3}k^2T\frac{D'(\mu)}{D(\mu)} + \frac{\pi^2}{3}k^2T\,g'(\mu) + O(T^3)$$

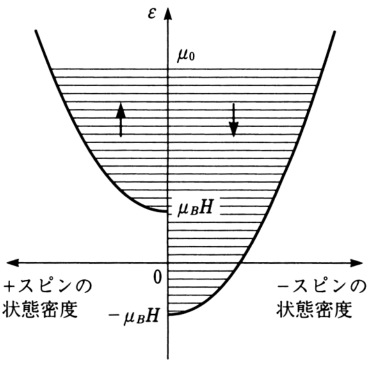
$$= \frac{\pi^2}{3}k^2T\,\psi'(\mu_0)\,D(\mu_0) + O(T^3) \tag{4}$$

が得られる．

【4】 電子はそのスピン磁気モーメントの向きにより

$$\varepsilon = \frac{\boldsymbol{p}^2}{2m} \pm \mu_B H \tag{1}$$

のエネルギーをもつ．0 K では電子は Fermi ポテンシャル μ_0 までのエネルギー準位を占める．+ または − のスピンをもつ電子のそれぞれについて，運動エネルギー $\boldsymbol{p}^2/2m$ は 0 から $\mu_0-\mu_BH$ まで，または 0 から $\mu_0+\mu_BH$ にわたる．したがってそれぞれの数は



$$N_+ = \frac{4\pi V}{3h^3}p_+{}^3 \qquad \left(\frac{1}{2m}p_+{}^2 = \mu_0 - \mu_BH\right) \tag{2}$$

$$N_- = \frac{4\pi V}{3h^3}p_-{}^3 \qquad \left(\frac{1}{2m}p_-{}^2 = \mu_0 + \mu_BH\right) \tag{3}$$

全磁気モーメントは

$$M = -\mu_B(N_+ - N_-) = -\frac{4\pi V}{3h^3}\mu_B(p_+{}^3 - p_-{}^3)$$

$$= \mu_B \frac{4\pi V}{3h^3}[\{2m(\mu_0 + \mu_B H)\}^{3/2} - \{2m(\mu_0 - \mu_B H)\}^{3/2}]$$

これを $\mu_0 \gg \mu_B H$ として展開すれば，

$$M = 3H\mu_B{}^2 \frac{4\pi V}{3h^3}\frac{(2m\mu_0)^{3/2}}{\mu_0} + \cdots = \frac{3}{2}\frac{\mu_B{}^2 N}{\mu_0} H + \cdots \quad (4)$$

ただし $N = 2\cdot 4\pi V(2m\mu_0)^{3/2}/(3h^3)$ を用いた．したがって

$$\chi = \frac{3}{2}\frac{n\mu_B{}^2}{\mu_0} = \frac{3}{2}\frac{n\mu_B{}^2}{kT_0}$$

【5】 前題と同様にして，磁化 M は単位体積当り

$$M = \mu_B\left\{\int\frac{D(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu_B H-\mu)}+1} - \int\frac{D(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon+\mu_B H-\mu)}+1}\right\}$$

$$= \mu_B\int\{D(\varepsilon+\mu_B H) - D(\varepsilon-\mu_B H)\}\,f(\varepsilon)\,d\varepsilon \quad (1)$$

と書かれる．$\mu_B H$ が小さいとして展開すれば，H の1次までをとって，

$$\chi = \frac{M}{H} = 2\mu_B{}^2\int^\infty D'(\varepsilon)\,f(\varepsilon)\,d\varepsilon \quad (2)$$

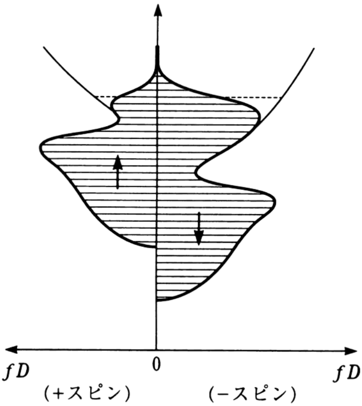
（i） 0 K では $f(\varepsilon)$ は $\varepsilon > \mu_0$ で 0 であるから，

$$\chi_0 = 2\mu_B{}^2\int_0^{\mu_0} D'(\varepsilon)\,d\varepsilon = 2\mu_B{}^2 D(\mu_0) \quad (3)$$

（ii） 強く縮退している場合，問題［3］に得られた結果を利用し，$\psi = 2\mu_B{}^2 D'/D$ とおき，

$$\left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)_N = \frac{2\pi^2}{3}\mu_B{}^2 k^2 T\,D(\mu_0)\left(\frac{D'}{D}\right)'$$

$$= \frac{2\pi^2 k^2 T}{3}\mu_B{}^2 D(\mu_0)\frac{d^2\log D(\mu_0)}{d\mu_0{}^2} \quad (4)$$



したがって（3）と合わせて，

$$\chi = 2\mu_B{}^2 D(\mu_0)\left\{1 + \frac{\pi^2}{6}k^2T^2\frac{d^2\log D(\mu_0)}{d\mu_0{}^2} + \cdots\right\} \quad (5)$$

（iii） 縮退していない場合には $f(\varepsilon) = e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}$ とおいてよいから，

$$\int_0^\infty D'(\varepsilon)\,e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\,d\varepsilon = \left[D\,e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right]_0^\infty + \beta\int_0^\infty D(\varepsilon)\,e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\,d\varepsilon = \frac{\beta n}{2}$$

$$\therefore\quad \chi = n\mu_B{}^2/(kT) \quad (6)$$

（n は単位体積当りの電子の数）．

自由電子とすれば，$D(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}$ で，

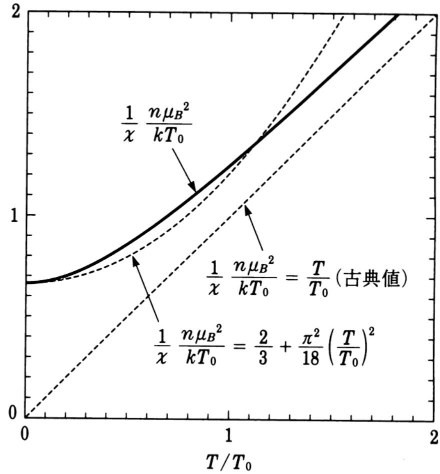
$$\int_0^{\mu_0} D(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{2}{3}C\mu_0{}^{3/2} = \frac{n}{2}$$

$$\frac{d^2 \log D(\mu_0)}{d\mu_0{}^2} = \frac{1}{2} \frac{d^2 \log \mu_0}{d\mu_0{}^2}$$
$$= -\frac{1}{2\mu_0{}^2}$$

ゆえに（5）は

$$\chi = \frac{3}{2} \frac{n\mu_B{}^2}{\mu_0} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \frac{k^2 T^2}{\mu_0{}^2} + \cdots \right\}$$
$$= \frac{3}{2} \frac{n\mu_B{}^2}{kT_0} \left\{ 1 - \frac{\pi^2}{12} \left(\frac{T}{T_0} \right)^2 + \cdots \right\} \tag{7}$$

ここに $T_0 = \mu_0/k$ は縮退温度である．



【6】 自由電子を理想気体と考えると，並進の自由度が 3 あるから，エネルギー等分配則が成り立つとすれば，定積モル比熱に対し $3R/2$ の寄与をする．金属結晶の格子振動の自由度は 1 mol 当り $3N_0 - 6 \cong 3N_0$（N_0 は Avogadro 数）であるから，格子の熱振動を調和振動の集りと考えると，やはり等分配則によって，定積モル比熱に対し $3R$ の寄与がある．合計して，金属の原子熱は $4.5R$ となることが期待される．

電子が縮退していると，Fermi 分布にしたがって電子は金属の伝導帯をエネルギーの低い方から順次に Fermi ポテンシャル $\mu_0 = kT_0 \gg kT$ の程度の準位まで占める．外界から加熱して結晶の温度 T を上げるには，1 自由度当り kT の程度のエネルギーを供給するわけであるが，この程度のエネルギーを供給しようとしても，低いエネルギー準位を占めている電子は上につまっている電子のため移れない（Pauli の排他律）．kT の程度のエネルギーを受けとれる電子は Fermi ポテンシャルの程度の準位を占めているものに限られる．Fermi 分布は Fermi 準位の所で kT の程度の幅で 1 から 0 に下るから，エネルギーを受けとれる電子の個数は全電子数 N の $kT/\mu_0 = T/T_0$ 倍程度にすぎない．定積モル比熱への寄与は $3R/2$ の T/T_0 倍の程度しか期待されないことになる．したがって $T/T_0 \ll 1$ ならば金属の原子熱への寄与は無視できる．

μ_0 を計算してみよう．状態密度 (8.9) を仮定すれば，

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{3N_0}{\pi V_A}\right)^{2/3} = 4.166 \times 10^{-11} V_A{}^{-2/3}\,\mathrm{erg} \tag{1}$$

となる．ここに N_0 は Avogadro 数 6.025×10^{23}．その他の定数の値を入れると（1）が得られる．原子体積（1 mol 当りの体積）V_A は cm^3 で表す．Na に対して $V_A = 24\,\mathrm{cm}^3$ とおくと，$\mu_0 = 5.0 \times 10^{-12}\,\mathrm{erg}\,(= 3.1\,\mathrm{eV})$，したがって $T_0 = \mu_0/k = 3.6 \times 10^4\,\mathrm{K}$ を得る．常温で $T \ll T_0$ であることは明らかである．

（注 1） Na の伝導電子の実効質量は $m_e{}^* = 0.98 \times m$ である．

（注 2） 金属結晶内の電子気体を一辺 L の立方体容器内の理想気体で近似すると，1 電子問題のエネルギー準位の間隔は $3h^2/(8mL^2)$ の程度である．$L = 1\,\mathrm{cm}$ とすると，これは温

度に直して 1.28×10^{-10} K くらいで非常に小さいから，力学的量子効果がきかず，Boltzmann 統計での古典的なエネルギー等分配則が成り立っていると考えてよい．これが Fermi 気体と考えても，Fermi 準位付近の各電子がモル比熱に $3k/2$ を寄与する理由である．

【7】 縮退していない場合のスピン磁化率 χ_∞ は問題［5］の解の（6）により

$$\chi_\infty = n\mu_B{}^2/(kT) \tag{1}$$

これと縮退している場合のスピン磁化率 χ_0（問題［5］の解の（2）または問題［4］参照）

$$\chi_0 = \frac{3}{2}\frac{n\mu_B{}^2}{kT_0} \tag{2}$$

の比

$$\frac{\chi_0}{\chi_\infty} = \frac{3}{2}\frac{T}{T_0} \tag{3}$$

は，Fermi 統計にしたがう電子のうち，熱的に状態を変え得るものの割合と考えられる．すなわち総数 n 個のうち $n' = n \times (3T/2T_0)$ が自由であるとし，これらが（1）と同様に $n'\mu_B{}^2/kT$ の磁化率をもつとすれば（2）の結果が出る．Pauli 原理によって，一つの状態に 2 個の電子は入れないから，Fermi 統計が 1 から 0 へくずれるそのぼけの幅の程度の中にある電子だけが熱的に自由に行動する．この幅は kT の程度であるから，そのような電子の数は $n \times kT/\mu_0 = nT/T_0$ の程度，この係数を 3/2 にとれば上記のようにちょうどよくなる（比熱についても同様である．問題［6］参照）．

（注）（1）の式は Langevin-Debye の式（第 6 章問題［9］の解の（5）参照），$\chi_S = n\mu_{\rm eff}{}^2/(3kT)$ の特別な場合である．$\mu_{\rm eff}{}^2 = g^2\mu_B{}^2S(S+1)$ に $S=1/2, g=2$ を入れればよい．

【8】 理想 Fermi 気体としての公式 $C_V = N\pi^2k^2T/(2\mu_0)$（例題［2］参照），$\chi_s = 3N\mu_B{}^2/(2\mu_0)$（問題［4］参照），$\mu_0 = (h^2/2m)\{3N/(8\pi V)\}^{2/3}$（例題［1］参照）において，$N$ は単位質量当りの電子数，N/V は単位体積当りの電子数である．密度 ρ，分子量 M，価電子の数 z，Avogadro 数 N_0 を使うと，$N = zN_0/M$, $N/V = \rho N$ の関係があるから，

$$c_V = \frac{4}{3^{2/3}}\pi^{8/3}\frac{k^2mN_0{}^{1/3}}{h^2}\rho^{-2/3}\frac{z^{1/3}}{M^{1/3}}T \cong 0.3248 \times 10^{-4}\frac{z^{1/3}}{\rho^{2/3}M^{1/3}}T \quad \text{cal/(g deg)}$$

$$\chi_s = 4\cdot 3^{1/3}\pi^{2/3}\frac{\mu_B{}^2mN_0{}^{1/3}}{h^2}\rho^{-2/3}\frac{z^{1/3}}{M^{1/3}} \cong 1.8646 \times 10^{-6}\frac{z^{1/3}}{\rho^{2/3}M^{1/3}} \quad \text{c.g.s.e.m.u/g}$$

Li で $z=1, \rho = 0.534\,\text{g/cm}^3, M=7$, Na で $z=1, \rho=0.97\,\text{g/cm}^3, M=23$ として

Li： $c_V = 0.2579 \times 10^{-4}\,T$ cal/(g deg)，　$\chi_s = 1.4808 \times 10^{-6}$ c.g.s.e.m.u/g

Na： $c_V = 0.1166 \times 10^{-4}\,T$ cal/(g deg)，　$\chi_s = 0.6691 \times 10^{-6}$ c.g.s.e.m.u/g

【9】 大きい分配関数 Ξ を用いると，

$$pV = kT\log\Xi = kT\int_0^\infty D(\varepsilon)\,d\varepsilon\log\{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon)}\} \tag{1}$$

ここに自由電子とすれば

$$D(\varepsilon) = C\varepsilon^{1/2}, \qquad \frac{2}{3}C\mu_0{}^{3/2} = N, \qquad \mu_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3} \tag{2}$$

と書かれる．これを（1）に入れ，部分積分を行うと，

$$pV = \left(\frac{3}{2}\frac{NkT}{\mu_0{}^{3/2}}\right)\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}\,d\varepsilon \log\{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon)}\}$$
$$= \left(\frac{3}{2}\frac{NkT}{\mu_0{}^{3/2}}\right)\left\{\left[\frac{2}{3}\varepsilon^{3/2}\log\{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon)}\}\right]_0^\infty + \frac{2}{3}\beta\int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1}\right\}$$
$$= \frac{N}{\mu_0{}^{3/2}}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2}\,d\varepsilon\, f(\varepsilon) = \frac{2}{3}\int_0^\infty \varepsilon\, D(\varepsilon)\, f(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{2}{3}E \qquad (3)$$

となる．縮退が強い場合，E は例題［1］の解の (10) によって与えられるから，$v=V/N$ とおいて，

$$p = \frac{2}{5}\frac{\mu_0}{v} + \frac{\pi^2}{6}\frac{k^2T^3}{\mu_0 v} + \cdots \qquad (4)$$

$\mu_0 \propto v^{-2/3}$ を考慮して，

$$\kappa = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v\,(\partial p/\partial v)_T}$$
$$= \left(\frac{2}{3}\frac{\mu_0}{v} + \frac{\pi^2}{18}\frac{k^2T^2}{\mu_0 v} + \cdots\right)^{-1} = \frac{3}{2}\frac{v}{\mu_0}\left\{1 - \frac{\pi^2}{12}\left(\frac{kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\} \qquad (5)$$

を得る．

0 K での圧縮率は，

$$\kappa_0 = \frac{3}{2}\frac{v}{\mu_0} = \frac{3}{2}\frac{V_A}{N_0}\Big/\left\{\frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N_0}{8\pi V_A}\right)^{2/3}\right\} = 0.597\cdot V_A{}^{5/3}\times 10^{-13}\,\mathrm{cm^2/dyn}$$

に $V_A = 23 \div 0.97\,\mathrm{cm^3}$ を入れると，$\kappa_0 = 11.7\times 10^{-12}\,\mathrm{cm^2/dyn}$ となる．

【10】 金属表面から逃れ去ることができる電子は，表面に垂直な方向（z 方向）に w よりも大きな運動エネルギーをもって内部から入射するものである．この条件を満たす電子は必ず表面から出ると仮定すれば，表面の単位面積から単位時間に逃れ出る電子の数 $\mathfrak{N}$ は

$$\mathfrak{N} = \int_{p_z>\sqrt{2mw}} dp_z\cdot\frac{p_z}{m}\int_{-\infty}^\infty dp_x\int_{-\infty}^\infty dp_y\,\frac{2}{h^3}\frac{1}{e^{(\varepsilon-\mu)/kT}+1},\qquad \varepsilon = \frac{p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2}{2m} \qquad (1)$$

で与えられる．ここに $p_z/m = v_z$ は z 方向の速度，dp_y の次の関数は運動エネルギー ε をもつ電子の数密度である．ここで $p_x{}^2+p_y{}^2 = p'^2$ とおくと，

$$\mathfrak{N} = \int_{p_z>\sqrt{2mw}} dp_z\cdot\frac{p_z}{m}\int_0^\infty 2\pi p'\,dp'\,\frac{2}{h^3}\frac{1}{\exp\left\{\left(\dfrac{p_z{}^2+p'^2}{2m}-\mu\right)\Big/kT\right\}+1}$$
$$= \frac{4\pi mkT}{h^3}\int_{p_z>\sqrt{2mw}}\frac{p_z}{m}\,dp_z\cdot\log\left[1+\exp\left\{\left(\mu-\frac{p_z{}^2}{2m}\right)\Big/kT\right\}\right]$$
$$= \frac{4\pi mkT}{h^3}\int_w^\infty d\varepsilon_z \log\left[1+e^{(\mu-\varepsilon_z)/kT}\right] \qquad (2)$$

となる．$\mu(T)\cong\mu_0$ とおき，$w-\mu_0=\phi\gg kT$，したがって $e^{(\mu-\varepsilon_z)/kT}\ll 1$ として (2) の被積分関数を展開し，その第 1 項だけをとれば，

$$\mathfrak{N} = \frac{4\pi mkT}{h^3}\int_w^\infty d\varepsilon\, e^{-(\varepsilon-\mu_0)/kT}$$
$$= \frac{4\pi m(kT)^2}{h^3}e^{(\mu_0-w)/kT} = \frac{4\pi m(kT)^2}{h^3}e^{-\phi/kT} \qquad (3)$$

電流 J は $e\mathfrak{N}$，

$$\therefore\quad J=\frac{4\pi mek^2}{h^3}T^2e^{-\phi/kT}\tag{4}$$

（注）　この問題は本質的には平衡の問題ではないが，上では金属内部はいつも熱平衡にあるとし，表面にぶつかる電子の数は，そこから飽和熱電子流が取り出されているにもかかわらず熱平衡状態と変らないと考えた．この電子数は逆に金属の外から金属に飛び込んでくる電子を考えても計算される．すなわち，金属と外界とが熱平衡にある場合，表面の外には電子の気体が存在する．そこから飛び込んでくる電子の流れ $\mathfrak{N}'$ は，平衡状態では金属内部から表面にぶつかる電子の流れに等しい．外の電子気体の圧力を p とすれば，これは十分希薄で Boltzmann 統計で扱われるから，第 10 章 問題［4］の解の（2）によって，

$$\mathfrak{N}'=p/(2\pi mkT)^{1/2}\tag{5}$$

一方，古典的気体として

$$\frac{p}{kT}=2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}e^{-\phi/kT}\tag{6}$$

（2 はスピンの自由度．ここではエネルギーのゼロは外での運動エネルギーの原点にとるから，化学ポテンシャルは $-\phi$ となる）．（6）を（5）に入れれば $\mathfrak{N}'$ として $\mathfrak{N}$ に等しい値を得る．

【11】　$2N$ 個の電子によって満たされるのであるから，このエネルギー帯に含まれる状態の総数は，スピンを考慮して $2N$ である．このエネルギー帯を占めている $2N-N'$ 個の電子の作る実際の電子気体の熱的性質を定める Helmholtz 自由エネルギー F は次の式で与えられる：

$$F=(2N-N')\mu-kT\sum_i\log\{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}\}\tag{1}$$

$$2N-N'=kT\frac{\partial}{\partial\mu}\left[\sum_i\log\{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}\}\right]\tag{2}$$

この二つの式は全く形式的に次のように書きかえられる：

$$\begin{aligned}F&=(2N-N')\mu-kT\sum_i\log\{1+e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}\}-\sum_i(\mu-\varepsilon_i)\\&=\sum_i\varepsilon_i-N'\mu-kT\sum_i\log\left[1+e^{\beta\{-\mu-(-\varepsilon_i)\}}\right]\end{aligned}\tag{3}$$

また

$$2N-N'=\sum_i\frac{1}{1+e^{\beta(\varepsilon_i-\mu)}}=\sum_i\left\{1-\frac{1}{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}\right\}=2N-\sum_i\frac{1}{1+e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}}\tag{4}$$

$$\therefore\quad N'=\sum_i\frac{1}{1+e^{\beta\{-\varepsilon_i-(-\mu)\}}}\tag{5}$$

（3）式の第 1 項の $\sum_i\varepsilon_i$ は一定の数であって，エネルギーの原点のとり方の問題であり，熱的性質には関係ない．これら（3），（5）は正に $-\varepsilon_i$ のエネルギー準位をもち，$-\mu$ の化学ポテンシャルをもつ電子気体（理想 Fermi 気体として）の自由エネルギーを表すものである．したがって，問題の二つの電子気体の熱的性質が一致することは明らかである．

（注）　これは § 8.4 に述べた N' 個の空孔の作る気体である．

【12】　例題［4］の（8）によれば，電気的中性の条件 $n=N_D-n_D$ が成り立つとき，

$$\frac{n^2}{N_D-n}=\frac{1}{2}N_c\,e^{-E_D/kT}\tag{1}$$

によって，伝導電子密度 n が温度 T およびドナーの密度 N_D の関数として定まる．これは n についての2次方程式であるから，解は

$$\frac{n}{N_D} = \frac{N_c}{4N_D}\, e^{-E_D/kT}\left(-1+\sqrt{1+\frac{8N_D}{N_c}\,e^{E_D/kT}}\right) \tag{2}$$

Fermi 準位 μ は例題［4］の（7）に上式を代入して計算される：

$$\mu = kT\log\frac{n}{N_c} = -E_D + kT\log\left[\frac{1}{4}\left\{-1+\sqrt{1+\frac{8N_D}{N_c}\,e^{E_D/kT}}\right\}\right] \qquad (-\mu \gg kT) \tag{3}$$

さて $N_c = 2\cdot(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$ であるから，温度が十分低ければ

$$e^{E_D/kT} \gg N_c/(8N_D) \tag{4}$$

が必ず満たされる．このとき（2），（3）の根号の中で1は省略され，さらに｛　｝の中の -1 も省略されるから，

$$n = \left(\frac{N_D N_c}{2}\right)^{1/2} e^{-E_D/2kT} = N_D\left(\frac{N_c}{2N_D}\right)^{1/2} e^{-E_D/2kT} \ll N_D \tag{5}$$

$$\mu = -\frac{E_D}{2} + \frac{kT}{2}\log\frac{N_D}{2N_c} \tag{6}$$

十分温度が低ければ（6）の第2項は小さいから，μ はほぼ $-E_D/2$，すなわちドナー準位と伝導帯の底との中央の付近にあり，ドナーのごく一部だけが電子を失なっているにすぎない．

逆に十分高温度になると N_c が増加し，$e^{E_D/kT}$ は1に近づくから，

$$(8N_D/N_c)e^{E_D/kT} \ll 1 \tag{7}$$

が成り立つ．この場合（2），（3）は

$$n = N_D\left(1 - \frac{2N_D}{N_c}\,e^{E_D/kT} + \cdots\right) \tag{8}$$

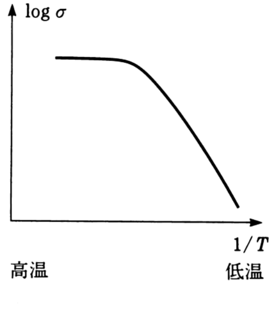
$$\mu = kT\left(\log\frac{N_D}{N_c} - \frac{2N_D}{N_c}\,e^{E_D/kT} + \cdots\right) \tag{9}$$

Fermi 準位はドナー準位よりも低くなり，ドナーはほとんどその電子を失なっている．

電気伝導度 σ は n に（5），または（8）を入れると，それぞれ

低温：　$$\sigma = \frac{e^2}{m^*}\tau\left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2}\right)^{3/4} N_D^{1/2} e^{-E_D/2kT} \tag{10}$$

高温：　$$\sigma = \frac{e^2\tau}{m^*} N_D \tag{11}$$



という形に与えられる．$\log\sigma$ を $1/T$ に対して描くと，定性的に右図のようになるが，(10)の $T^{3/4}$ の項の変化はゆるやかであるから，その傾斜はほとんど指数関数で決まる．すなわち，

$$\frac{\partial\log\sigma}{\partial(1/T)} \sim -\frac{E_D}{2} \tag{12}$$

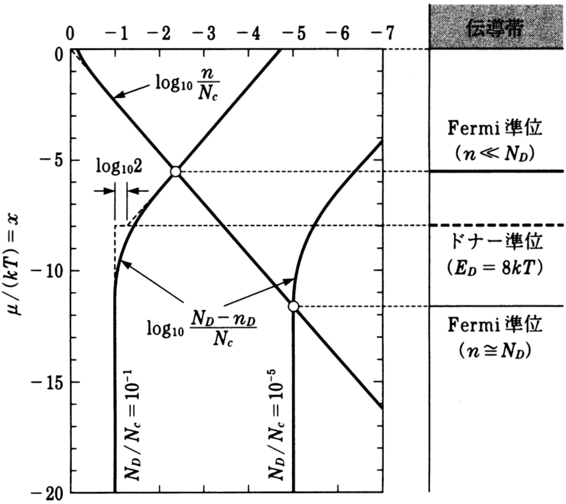
これにより，低温度の電気伝導度の測定から，E_D を知ることができる．

(注) Fermi 準位とドナー準位の関係は，$x = \mu/kT$ に対し，例題［4］の(5)，(7)の関係式

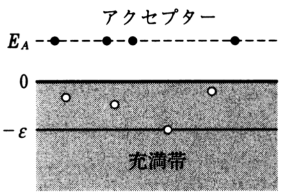
$$\frac{n}{N_c} = e^x \tag{13}$$

$$\frac{N_D - n_D}{N_c} = \frac{N_D/N_c}{1 + 2e^{E_D/kT}e^x} \tag{14}$$

の対数を $x(<0)$ について描き，$n = N_D - n_D$ により，その交点を求めて x を定めることを考えてみればわかりやすい．(13)は x について直線を与える ($x \sim 0, x > 0$ では (13) は成り立たず，縮退しかけた，あるいは縮退した Fermi 気体として取扱わなければならないから，厳密には正しい x と $\log(n/N_c)$ との曲線は $x \sim 0$ の付近では曲がってくる)．(14)は，$x + (E_D/kT) \gg -\log 2$ では分母の 1 が無視されるし，$x + (E_D/kT) \ll -\log 2$ では反対に分母はほとんど 1 であるから，$x \sim -(E_D/kT) - \log 2$ の付近で曲がる折線のような形を与える．上図のグラフには同一の E_D に対し，N_D/N_c を変えた二つの場合が示されている．



【13】 例題［4］と同様に考えればよいが，一つのアクセプターに一つしか電子を収容できないという条件があると，少し注意を要する．間違いのないようにまず電子について考えると，例題［4］の(5)と同様，アクセプターにある電子の数 n_A は



$$n_A = \frac{N_A}{\frac{1}{2}e^{(E_A-\mu)/kT} + 1} \tag{1}$$

で与えられる．ここにエネルギーの原点は充満帯の頂上にとった．一方，充満帯にある電子の数は，

$$n = \int_0^\infty \frac{2D(\varepsilon)\,d\varepsilon}{e^{-(\varepsilon+\mu)/kT} + 1} \tag{2}$$

ここに $D(\varepsilon)$ は $-\varepsilon$ のエネルギーでの状態密度（スピンを含まず）である．(2)から充満帯

の空孔の数 p は

$$p = \int_0^\infty 2\left\{1 - \frac{1}{e^{-(\varepsilon+\mu)/kT}+1}\right\} D(\varepsilon)\, d\varepsilon = \int_0^\infty \frac{2D(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon+\mu)/kT}+1} = \int_0^\infty \frac{2D(\varepsilon)\, d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu')/kT}+1} \tag{3}$$

ただし $\mu = -\mu'$ とおいた．（3）はエネルギー ε，Fermi ポテンシャル μ' をもつ空孔に対する Fermi 統計の式である．アクセプターの空孔の数は（1）から

$$p_A = N_A - n_A = \frac{N_A}{1+2e^{-(E_A-\mu)/kT}} = \frac{N_A}{2e^{-(E_A+\mu')/kT}+1} \tag{4}$$

となる．空孔が縮退していないとして，（3）を

$$p = 2\left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2}\right)^{3/2} e^{\mu'/kT} \equiv N_c e^{\mu'/kT} \tag{5}$$

とおくと，（4）から

$$\frac{p(N_A - p_A)}{p_A} = 2N_c e^{-E_A/kT} \tag{6}$$

が得られる．これは $\mathrm{A} \to \mathrm{A}^- + \mathrm{h}$（h = 空孔）という反応の質量作用の法則を表す．

中性の条件 $p = N_A - p_A$ をおけば，低温度では

$$p = (2N_cN_A)^{1/2} e^{-E_A/2kT} = 2N_A^{1/2}\left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2}\right)^{3/4} e^{-E_A/2kT}$$

高温度では

$$p \sim N_A$$

が得られる．

（注） スピンによる重さ 2 が例題［4］の場合と反対に入ってきたことに注意せよ．ドナーの場合には，一つのドナーを電子が占めるとき，スピン重率 2 があったのに対し，アクセプターの場合には，一つのアクセプターを空孔が占めるときにはスピンの重率はなく，むしろ空孔がないとき（電子がいるとき）にスピン重率がかかってくる．一つのドナー，アクセプターに電子が一つしか入れないという制限をつけたため，普通の Fermi 分布と異なってきて，そのため電子と空孔の対称な関係が少し変更されたのである．もし，一つのアクセプターがスピンのそれぞれに一つずつの準位を提供するのであれば，（1），（2）の代りに

$$n_A = \frac{2N_A}{e^{(E_A-\mu)/kT}+1}, \qquad p_A = \frac{2N_A}{e^{-(E_A+\mu')/kT}+1}$$

となり，例題［4］の注にいったドナーの場合と全く対称に取扱われる．

【14】 例題［6］に示したように，光子気体の化学ポテンシャルは $\mu = 0$ であるから，Helmholtz 自由エネルギーは $F = N\mu - pV = -pV$ に等しい．ただし p は輻射圧，V は気体の体積である．$-pV$ はグランドカノニカル分布の熱力学ポテンシャルであるから，例題［6］の解の（2）に求めた大分配関数を使うと，

$$pV = kT \log \Xi = -kT \sum \log\{1 - e^{-h\nu_i/(kT)}\} \tag{1}$$

番号 i は いまの場合 波数ベクトル $\boldsymbol{q}$ であり，第 6 章 例題［4］に示したように，i の和を $\boldsymbol{q}$ の積分におきかえると，光子の二つの偏りに対する重み 2 を入れて，（1）は次のように書かれる：

$$pV = -kT\int_0^\infty \log\{1 - e^{-\hbar cq/(kT)}\}\frac{2\cdot 4\pi q^2\,dq}{(2\pi)^3}V$$

$$= -\frac{(kT)^4 V}{\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^\infty \log(1-e^{-x})\,x^2\,dx = \frac{(kT)^4 V}{3\pi^2(\hbar c)^3}\int_0^\infty \frac{x^3\,dx}{e^x - 1} \qquad (2)$$

ただし $x = \hbar cq/(kT)$ とおき，一度部分積分を行った．この積分は $\pi^4/15$ となるので，

$$pV = -F = V\frac{\pi^2(kT)^4}{45(\hbar c)^3} = \frac{4\sigma}{3c}VT^4 \qquad (3)$$

を得る．$\sigma = \pi^2 k^4/(60\hbar^3 c^2) = 5.672\times 10^{-5}\,\mathrm{g}/(\mathrm{s}^3\,\mathrm{deg}^4)$ は Stefan-Boltzmann 定数である．エントロピーは $S = -(\partial F/\partial T)_V$ からただちに求められる：

$$S = \frac{16\sigma}{3c}VT^3 \qquad (4)$$

内部エネルギー $U = F + TS$ は（3），（4）より，

$$U = \frac{4\sigma}{c}VT^4 = 3pV \qquad (5)$$

【15】 $L_x \times L_y$ の面積をもつ 2 次元の領域の中での自由粒子（理想気体分子）のエネルギー準位は $\varepsilon(k_x, k_y) = \hbar^2(k_x{}^2 + k_y{}^2)/(2m)$, $k_x = 2\pi n_x/L_x$, $k_y = 2\pi n_y/L_y$（ただし n_x, n_y は $0, \pm 1, \pm 2, \cdots$ の値をとる）で与えられる．Bose 統計にしたがうときに，

$$N = \sum_i \frac{1}{e^{(\varepsilon_i - \mu)/kT} - 1} \qquad (1)$$

が成り立つことは 3 次元と変らない．N は粒子の総数，μ は化学ポテンシャルで，和はすべてのエネルギー準位について加える．L_x, L_y が十分大きいものとして，この和を k_x, k_y の空間での積分でおきかえる：

$$N = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2}\int \frac{dk_x\,dk_y}{\exp\left\{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\Big/ kT\right\} - 1} \qquad (k^2 = k_x{}^2 + k_y{}^2) \qquad (2)$$

書きかえて，

$$N = \frac{L_x L_y}{(2\pi)^2}\cdot 2\pi\int_0^\infty \frac{k\,dk}{\exp\left\{\left(\frac{\hbar^2 k^2}{2m} - \mu\right)\Big/ kT\right\} - 1} = 2\pi L_x L_y\frac{m}{h^2}\int_0^\infty \frac{d\varepsilon}{e^{(\varepsilon - \mu)/(kT)} - 1}$$

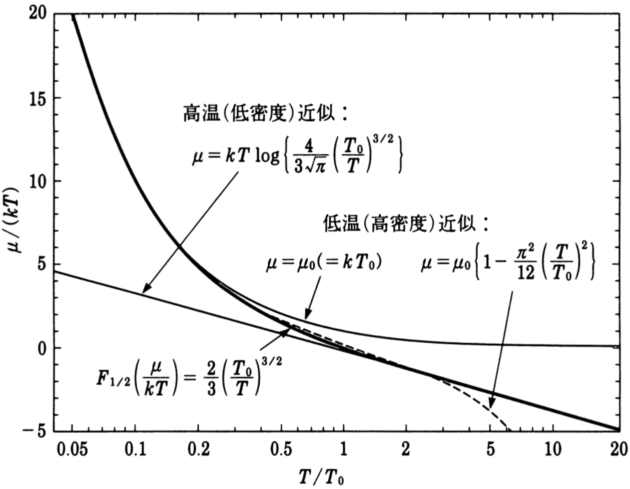
$$(3)$$

（この最後の形でみると，最低状態 $\varepsilon = 0$ も，3 次元の場合とは違って，含まれていることがわかる．）展開して項別に積分すれば，

$$N = L_x L_y \frac{2\pi mkT}{h^2}\sum_{l=1}^\infty \frac{1}{l}e^{l\mu/(kT)} \qquad (4)$$

となる．右辺の級数 $\sum e^{l\mu/(kT)}/l$ は，$\mu/(kT)$ の関数として，$\mu/(kT)$ が $-\infty$ から 0 まで増加するにつれて 0 から ∞ まで変化するから，任意に与えられた N, T に対して μ が必ず定まることがわかる．またそのようにして定められる μ を（1）の右辺の各項に入れて考えると，あるエネルギー準位を占める粒子数が，N の程度になるというようなことはないことがわかる．ゆえにこの気体では Bose - Einstein 凝縮は起こらない．

【16】 Fermi 分布関数を $f(\varepsilon) = 1/[\exp\{\beta(\varepsilon - \mu)\} + 1]$ として，例題［1］の解の（3）に与えた状態密度を使うと，自由電子気体の内部エネルギー E，およびスピン磁気モーメン



8 - 17 図　$T = T_0$ では $\mu = -0.021\,kT_0$

ト M は

$$E = N\frac{3}{2}\mu_0^{-3/2}\int_0^\infty \varepsilon^{3/2} f(\varepsilon)\,d\varepsilon \tag{1}$$

$$M = N\mu_B\frac{3}{4}\mu_0^{-3/2}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2}\{f(\varepsilon - \mu_B H) - f(\varepsilon + \mu_B H)\}\,d\varepsilon \tag{2}$$

で与えられる（問題［5］の解の（1）参照）．N と μ の関係を与える式

$$N = N\frac{3}{2}\frac{1}{\mu_0^{3/2}}\int_0^\infty \varepsilon^{1/2} f(\varepsilon)\,d\varepsilon \tag{3}$$

は，$\beta\varepsilon = x$ とおいて書き直せば，

$$\frac{2}{3}\left(\frac{\mu_0}{kT}\right)^{3/2} = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^{x-\beta\mu}+1} \quad \text{あるいは} \quad \frac{2}{3}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{3/2} = F_{1/2}\left(\frac{\mu}{kT}\right) \tag{4}$$

となる．ここに $T_0 = \mu_0/k$, $F_{1/2}$ はこの第１式の積分で定義された関数である．$F_{1/2}(\mu/kT)$ は $\mu \to -\infty$ で 0, $\mu \to \infty$ で ∞，その間は μ とともに単調に増加するから，

$$\frac{2}{3}\left(\frac{T_0}{T_1}\right)^{3/2} = F_{1/2}(0) = \int_0^\infty \frac{x^{1/2}\,dx}{e^x+1} = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right)(1 - 2^{-1/2})\,\zeta\left(\frac{3}{2}\right), \qquad \zeta\left(\frac{3}{2}\right) = 2.612$$

で決まる T_1 に対し，$T > T_1$ では $\mu < 0$ であることがわかる．ゆえに十分高温度では $f(\varepsilon) = e^{\beta(\mu-\varepsilon)}/\{1 + e^{\beta(\mu-\varepsilon)}\} = \sum_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}e^{l\beta(\mu-\varepsilon)}$ として，（1），（2），（3）式の積分を計算することができる：

$$E = N\frac{3}{2}\frac{1}{\mu_0^{3/2}}(kT)^{5/2}\frac{3\sqrt{\pi}}{4}\sum_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}\frac{e^{l\beta\mu}}{l^{5/2}} \tag{1$'$}$$

$$M = N\mu_B \frac{3}{4}\frac{1}{\mu_0^{3/2}}(kT)^{3/2}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\sum_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}\frac{e^{l\beta\mu}}{l^{3/2}}\cdot 2\sinh(l\beta\mu_B H) \qquad (2)'$$

$$N = N\frac{3}{2}\frac{1}{\mu_0^{3/2}}(kT)^{3/2}\frac{\sqrt{\pi}}{2}\sum_{l=1}^{\infty}(-1)^{l-1}\frac{e^{l\beta\mu}}{l^{3/2}} \qquad (3)'$$

さて

$$\mu_0 = \frac{h^2}{2m}\left(\frac{3N}{8\pi V}\right)^{2/3}, \qquad \therefore \quad N\frac{3}{2}\mu_0^{-3/2}(kT)^{3/2}\frac{\sqrt{\pi}}{2} = 2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}V$$

であるから，これらの式で $l=1$ の項のみをとれば，(1)′〜(3)′ は古典的極限（非縮退）の値を与えることがわかる．ゆえに $l=2$ の項までとって古典的な値への近づき方を調べる．(3)′ 式で $l=2$ までをとれば，

$$2V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\left\{e^{\beta\mu} - \frac{1}{2^{3/2}}e^{2\beta\mu}\right\} = N \qquad (5)$$

ここで

$$2\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2} \equiv N_c, \qquad \eta \equiv \frac{N}{N_c V} = \frac{N}{2V}\frac{h^3}{(2\pi mkT)^{3/2}} \qquad (6)$$

とおけば，(5) は

$$e^{\beta\mu} - 2^{-3/2}e^{2\beta\mu} = \eta$$

高温度では $\eta \ll 1$ であるから，これを逐次的に解くと，

$$e^{\beta\mu} = \eta + 2^{-3/2}e^{2\beta\mu} + \cdots = \eta + 2^{-3/2}\eta^2 + \cdots \qquad (7)$$

を得る．これを (1)′, (2)′ に入れると，

$$E = \frac{3}{2}NkT\eta^{-1}(e^{\beta\mu} - 2^{-5/2}e^{2\beta\mu} + \cdots) = \frac{3}{2}NkT(1 + 2^{-5/2}\eta + \cdots) \qquad (8)$$

$$\begin{aligned} M &= N\mu_B\eta^{-1}\{e^{\beta\mu}\sinh(\beta\mu_B H) - 2^{-2/3}e^{2\beta\mu}\sinh(2\beta\mu_B H) + \cdots\} \\ &= N\mu_B[\sinh(\beta\mu_B H) + 2^{-3/2}\eta\{\sinh(\beta\mu_B H) - \sinh(2\beta\mu_B H)\} + \cdots] \end{aligned} \qquad (9)$$

ゆえに比熱および磁化率は

$$C_V = \frac{3}{2}Nk\{1 - 2^{-7/2}\eta + \cdots\} \qquad (10)$$

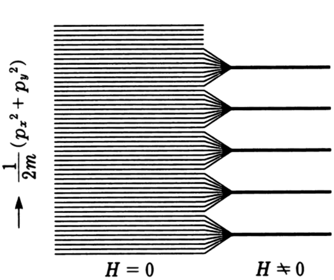
$$\chi = \frac{N\mu_B{}^2}{VkT}\{1 - 2^{-3/2}\eta + \cdots\} \qquad (11)$$

となる．これらの補正項は $(T_0/T)^{3/2}$ $(T_0 = \mu_0/k)$ に比例し，温度の増大とともに 0 に近づく．

【17】 問題の注意によって，まず準位 l の縮重度を求める．簡単のため，電子系のある領域の大きさを L^3 の立方体とすると，$H=0$ では p_x, p_y の付近の $dp_x\,dp_y$ の領域にあるエネルギー準位の数は

$$\frac{L^2}{h^2}dp_x\,dp_y \qquad (1)$$

となる．右図のように H の存在によってこれらの準位が束ねられて調和振動子的に量子化されるならば，その範囲について (1) を積分したもの



磁場 H によって磁場に垂直な運動のエネルギー準位が調和振動子的な準位に束ねられるありさま．

が一つの l の縮重度となるはずである．これは

$$\frac{L^2}{h^2}\iint_{2\mu_B Hl<(p_x{}^2+p_y{}^2)/2m<2\mu_B H(l+1)} dp_x\,dp_y$$
$$=\frac{L^2}{h^2}\int_{2\mu_B Hl<p^2/2m<2\mu_B H(l+1)} 2\pi p\,dp=\frac{L^2}{h^2}\pi p^2\Big|_{p^2/2m=2\mu_B Hl}^{p^2/2m=2\mu_B H(l+1)}$$
$$=\frac{L^2}{h^2}\pi\cdot 4\mu_B Hm=\frac{L^2 eH}{hc} \qquad (2)$$

となる．したがって，一つの電子に関する分配関数 Z_1 は

$$Z_1=\frac{L}{h}\int_{-\infty}^{\infty}dp_z\sum_{l=0}^{\infty}\frac{L^2eH}{hc}\exp\left[-\beta\left\{2\mu_B H\left(l+\frac{1}{2}\right)+\frac{p_z{}^2}{2m}\right\}\right]\qquad\left(\beta=\frac{1}{kT}\right)$$
$$=\frac{(2\pi mkT)^{1/2}}{h}\cdot L\times\frac{L^2eH}{hc}\frac{e^{-\beta\mu_B H}}{1-e^{-2\beta\mu_B H}}$$
$$=V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\frac{\mu_B H/kT}{\sinh(\mu_B H/kT)} \qquad (3)$$

となる．N 個の電子全体としての分配関数 Z はもちろん，

$$Z=Z_1{}^N/N! \qquad (4)$$

で与えられる．したがって，磁気モーメントとして

$$M=kT\frac{\partial\log Z}{\partial H}=NkT\frac{\partial}{\partial H}\log\frac{\mu_B H/kT}{\sinh(\mu_B H/kT)}=-N\mu_B L\left(\frac{\mu_B H}{kT}\right) \qquad (5)$$

が得られる．

（注） 電子の運動方程式は

$$m\dot{v}_x=-\frac{eH}{c}v_y,\qquad m\dot{v}_y=\frac{eH}{c}v_x,\qquad m\dot{v}_z=0$$

となる．この第 1 式，第 2 式は $eH/(mc)=\omega_0$ とおけば $\dot{v}_x=-\omega_0 v_y$, $\dot{v}_y=\omega_0 v_x$．これを調和振動子 $\mathscr{H}=(1/2)p^2+(\omega_0{}^2/2)q^2$ に対する正準運動方程式，$\dot{p}=-\omega_0{}^2q$, $\dot{q}=p$ と比べると（$\sqrt{m}v_x, (\sqrt{m}/\omega_0)v_y$）が共役な力学変数となっていることがわかる．したがってその運動を量子力学的に取扱えば，調和振動子と同じくエネルギー準位 $\hbar\omega_0\{l+(1/2)\}(l=0, 1, 2, \cdots)$ が得られることは明らかであろう．この一つの準位 l の縮重度 $L^2eH/(hc)$ は，電子の円運動の中心の位置の可能性を表すものとみてよい．

【18】 一つの電子のエネルギーは

$$\varepsilon=\frac{1}{2m^*}p_z{}^2+2\mu_B{}^*H\left(l+\frac{1}{2}\right)\pm\mu_B H$$

で与えられるから，Boltzmann 統計に対する分配関数は問題［17］の解にスピンの部分を追加して

$$Z=\frac{1}{N!}Z_1{}^N,\qquad Z_1(\beta)=V\left(\frac{2\pi m^*}{\beta h^2}\right)^{3/2}\frac{\beta\mu_B{}^*H}{\sinh(\beta\mu_B{}^*H)}\cdot 2\cosh(\beta\mu_B H)$$

となる．これから

$$Z(\beta, H)=Z(\beta, 0)\left[\frac{\beta\mu_B{}^*H}{\sinh(\beta\mu_B{}^*H)}\cosh(\beta\mu_B H)\right]^N \qquad (1)$$

$$\therefore\quad M=kT\frac{\partial\log Z}{\partial H}=N\mu_B\tanh(\beta\mu_B H)-N\mu_B{}^*L(\beta\mu_B{}^*H) \qquad (2)$$

が磁化である．$H\to 0$ として，

$$\chi = \frac{M}{H} = N\left(\mu_B{}^2 - \frac{1}{3}\mu_B{}^{*2}\right)\Big/(kT) \tag{3}$$

【19】 金属内の電子は有効質量 m^* の理想 Fermi 気体を作るものとする．与えられた注により，その光の量子 $h\nu$ を吸った電子が金属外（$z>0$）に飛び出せるためには，次式を満たす速度 p_z/m^* をもっていなければならない：

$$h\nu + p_z{}^2/(2m^*) > \chi + \mu, \qquad \therefore \quad p_z > \sqrt{2m^*(\chi+\mu-h\nu)} = p_0 \tag{1}$$

金属の内側から，その表面に単位時間当りに入射してくる電子のうち，（1）の条件を満たしているものが，一定の確率 α で光子を吸収して外に飛び出すと考える．まず，（1）を満たす電子の流れ S は問題［10］の解の（1）と同様に

$$S = \frac{2}{h^3}\int_{p_0}^{\infty}\frac{p_z}{m^*}dp_z\iint_{-\infty}^{\infty}dp_x\,dp_y\left\{\exp\frac{(p_x{}^2+p_y{}^2+p_z{}^2)/(2m^*)-\mu}{kT}+1\right\}^{-1} \tag{2}$$

で与えられる．p_x, p_y の積分は，2 次元の極座標を導入し，$(p_x{}^2+p_y{}^2)/(2m^*kT)=u$ と置くと実行できる：

$$\begin{aligned}S &= \frac{4\pi m^*kT}{h^3}\int_{p_0}^{\infty}dp_z\frac{p_z}{m^*}\int_0^{\infty}du\left[\exp\left\{u+\frac{p_z{}^2/(2m^*)-\mu}{kT}\right\}+1\right]^{-1}\\ &= \frac{4\pi m^*kT}{h^3}\int_{p_0}^{\infty}dp\frac{p_z}{m^*}\left(-\log\left[1+\exp\left\{-u-\frac{p_z{}^2/(2m^*)-\mu}{kT}\right\}\right]\right)\Bigg|_{u=0}^{u=\infty}\\ &= \frac{4\pi m^*kT}{h^3}\int_{p_0}^{\infty}dp_z\frac{p_z}{m^*}\log\left\{1+\exp\frac{\mu-p_z{}^2/(2m^*)}{kT}\right\}\end{aligned} \tag{3}$$

積分の下限を 0 に直すために，積分変数を $y=\{p_z{}^2/(2m^*)-\mu-\chi+h\nu\}/(kT)$ に変えると，

$$S = \frac{4\pi m^*(kT)^2}{h^3}\int_0^{\infty}dy\log\left[1+\exp\left\{\frac{h(\nu-\nu_0)}{kT}-y\right\}\right] = AT^2\phi(\delta) \tag{4}$$

を得る．電流 I にするには電子の電荷 $-e$ と光子吸収の確率 α を掛ければよい：

$$I = -\alpha eS$$

$\delta = h(\nu-\nu_0)/(kT)$ に対して $\phi(\delta)$ を展開する．$\delta \leqq 0$ であれば，$e^{\delta-y}<1$ であるから，対数をこれで展開し，項別積分を行えばよい：

$$\begin{aligned}\phi(\delta) &= \int_0^{\infty}dy\log(1+e^{\delta-y}) = \sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n-1}\frac{e^{n\delta}}{n}\int_0^{\infty}e^{-ny}\,dy\\ &= \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n-1}}{n^2}e^{n\delta}\end{aligned} \tag{5}$$

$\delta \geqq 0$ であれば，y の積分を 0 から δ までと δ から ∞ までのものに分ける：

$$\begin{aligned}\phi(\delta) &= \left(\int_0^{\delta}+\int_{\delta}^{\infty}\right)dy\log(1+e^{\delta-y}) = \int_0^{\delta}dx\log(1+e^x)+\int_0^{\infty}dx\log(1+e^{-x})\\ &= \int_0^{\delta}dx\{x+\log(1+e^{-x})\}+[x\log(1+e^{-x})]_0^{\infty}+\int_0^{\infty}\frac{x\,dx}{e^x+1}\end{aligned} \tag{6}$$

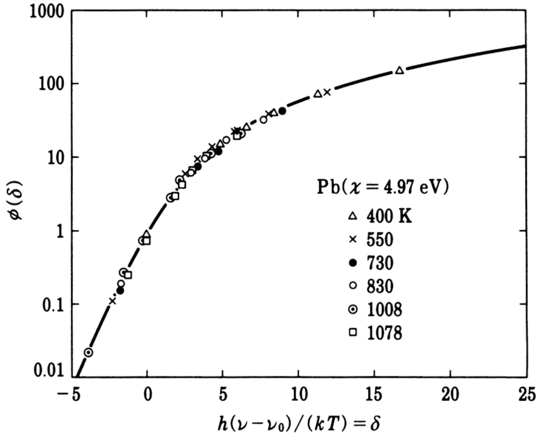
最後の積分は $\phi(0)$ であるが，361 頁脚注にあるもので，$\zeta(2)/2=\pi^2/12$ に等しい．第 1 の対数の積分は

$$\begin{aligned}\int_0^{\delta}dx\log(1+e^{-x}) &= \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^n}{n}\int_0^{\delta}e^{-nx}\,dx = \sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n-1}}{n^2}(1-e^{-n\delta})\\ &= \phi(0)-\phi(-\delta)\end{aligned} \tag{7}$$

となるから，結局次式を得る：

$$\phi(\delta)=\frac{\delta^2}{2}+2\phi(0)-\phi(-\delta)=\frac{\pi^2}{6}+\frac{\delta^2}{2}-\phi(-\delta) \qquad (8)$$

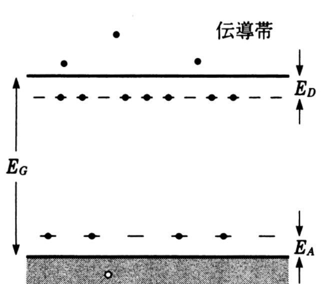
$\phi(-\delta)$ は，$-\delta\leqq 0$ であるから，(5) を使えばよい．右図に $\phi(\delta)$ のグラフを示す．



(注)　金属の外部光電効果の限界振動数 ν_0 の付近での様子はこの理論によく合う．$\log(I/(AT^2))$ と $h(\nu-\nu_0)/(kT)$ の関係の曲線を Fowler プロットという．実測値をこの曲線に合わせ，ν_0 したがって仕事関数 χ を求める．

【20】 (i)　0 K では電子は全体としてエネルギーが最も低くなるように配置する．ドナー D にある電子はアクセプターがあいている限りそこに落ちこむ．すなわち

$$\mathrm{D}+\mathrm{A}\rightarrow\mathrm{D}^++\mathrm{A}^-+(E_G-E_D-E_A)$$



ここに E_G, E_D, E_A は左図のようにバンド間のギャップ，およびドナー，アクセプターの伝導帯，充満帯の端とのエネルギー差を意味する．いま，N_D は N_A のほぼ 10 倍あるから，電子はアクセプターを埋めつくし，ドナーに 1/10 の孔があくことになる．この状態では Fermi 準位はドナー準位にある：

$$\mu(0\,\mathrm{K})=\frac{1}{2}E_G-E_D \qquad (1)$$

(ii)　十分温度が高いと，充満帯から電子が伝導帯に励起されるようになる．このようにしてできる充満帯の空孔，伝導帯の電子の密度が与えられたドナー，アクセプターの密度よりもずっと大きくなれば，ドナー，アクセプターの存在は無視され，真性半導体と同じになる．この極限では例題 [3] で示したように，Fermi 準位はエネルギーギャップ E_G の中央にくる．

$$\therefore\quad \mu(\infty)=0 \qquad (2)$$

(iii)　$T=0, T=\infty$ の間では，したがって μ は (1) の値から (2) の値に連続的に変るわけであるが，それは一般には次のようにして決まる．伝導帯電子の密度を n，ドナーにある電子の密度を n_D，アクセプターにある空孔の密度を p_A，充満帯にある空孔の密度を p

とすれば，

$$n=\int_0^\infty \frac{D_c(\varepsilon)\,d\varepsilon}{\exp\left\{\left(\varepsilon+\frac{1}{2}E_G-\mu\right)\Big/kT\right\}+1}\cong g_c\left(\frac{2\pi m_c kT}{h^2}\right)^{3/2}\exp\left\{\left(\mu-\frac{1}{2}E_G\right)\Big/kT\right\}$$

$$\equiv N_c\exp\left\{\left(\mu-\frac{1}{2}E_G\right)\Big/kT\right\} \qquad (3)$$

$$n_D=\frac{N_D}{\frac{1}{2}\exp\left\{\left(-E_D+\frac{1}{2}E_G-\mu\right)\Big/kT\right\}+1} \qquad (4)$$

$$p=\int_0^\infty\left[1-\frac{1}{\exp\left\{\left(-\frac{1}{2}E_G-\varepsilon'-\mu\right)\Big/kT\right\}+1}\right]D_v(\varepsilon')\,d\varepsilon'$$

$$=\int_0^\infty\frac{D_v(\varepsilon')\,d\varepsilon'}{\exp\left\{\left(\frac{1}{2}E_G+\varepsilon'+\mu\right)\Big/kT\right\}+1}$$

$$\cong g_v\left(\frac{2\pi m_h kT}{h^2}\right)^{3/2}\exp\left\{-\left(\mu+\frac{1}{2}E_G\right)\Big/kT\right\} \qquad (5)$$

$$p_A=N_A-\frac{N_A}{\frac{1}{2}\exp\left\{\left(-\frac{1}{2}E_G+E_A-\mu\right)\Big/kT\right\}+1}$$

$$=\frac{N_A}{1+2\exp\left\{\left(\frac{1}{2}E_G-E_A+\mu\right)\Big/kT\right\}} \qquad (6)$$

となる．ただし，伝導帯は m_c の実効質量をもつバンドが g_c 個重なっていると仮定した（これは厳密ではないが，ここの定性的な議論にはさしつかえない）．充満帯についても同様であるが，ここでは充満帯のことはあまりくわしくは必要ない．

電気的中性の条件，正電荷密度＝負電荷密度は，$[\mathrm{D}^+]=N_D-n_D$, $[\mathrm{A}^-]=N_A-p_A$, [伝導電子] $=n$, [空孔] $=p$ であるから，

$$N_D-n_D+p=N_A-p_A+n \qquad (7)$$

である．一般には（3）～（6）を（7）に入れれば，$\exp(\mu/kT)$ について 4 次方程式が得られ，これを解いて μ が定められることになるが，この問題としては，もっと簡単に考えてよい．

温度があまり高くない範囲では，アクセプターにも，充満帯にも空孔はないはずであるから，（7）は

$$n+n_D=N_D-N_A \qquad (8)$$

としてよい．$\exp\left\{\left(-\frac{1}{2}E_G+\mu\right)\Big/kT\right\}=x$ とおくと，これは

$$N_c x+\frac{2N_D x}{e^{-E_D/kT}+2x}=N_D-N_A \qquad (9)$$

ここで N_c の大きさは，（3）に数値を入れると，$N_c=g_c\cdot(0.4)^{3/2}T^{3/2}\times 2.37\times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ となる．一方，$E_D/kT=460/T$（T は絶対温度），$N_D=10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$, $N_A=10^{14}\,\mathrm{cm}^{-3}$ であるから，

$$N_c(T_1)\sim 2N_D\,e^{E_D/kT_1},\qquad \text{すなわち}\qquad N_c(T_1)\,e^{-E_D/kT_1}\sim 2N_D \qquad (10)$$

となる温度 T_1（大体 $(3/2)\log T_1 \sim 460/T_1$ としてよい）はほぼ 80 K の付近にある．$T < T_1$ では $N_c \ll 2N_D e^{E_D/kT}$ であるから，（8）で $n \ll n_D$，（9）で $N_c x$ の項を無視してよい．したがって，

$$\mu = \frac{1}{2}E_G - E_D + kT\log\frac{N_D - N_A}{2N_A} \qquad (T \ll T_1) \tag{11}$$

が近似的に成り立つ．$(N_D - N_A)/(2N_A) \cong 9/2$ であるから，(11) の第 2 項は正で，この範囲では μ は T とともに増す．

$T > T_1$ では n はもはや n_D に比べて小さくはない．

$$N_c \gg 2N_D e^{E_D/kT} \tag{12}$$

が成り立てば，（9）は簡単に

$$x \sim (N_D - N_A)/N_c \sim N_D/N_c$$

$$\therefore \quad \mu = \frac{1}{2}E_G - kT\log\frac{N_c}{N_D - N_A} \qquad (n \sim N_D - N_A) \tag{13}$$

を与える．実際，(13) をおくと，(12) によって $2x \ll \exp(-E_D/kT)$ となるから，（9）の左辺の第 2 項は単に $2N_D e^{E_D/kT}x$ となるが，それはさらに第 1 項 $N_c x$ に比べて小さい．また右辺は $N_D - N_A \sim N_D$ としてもよい．したがって $x \sim N_D/N_c$ が (12) が成り立つときの近似解であることがわかる．したがって T が T_1 を少し越えれば，(13) にしたがって μ は減少する．$T \lesssim T_1$ の範囲で μ は極大値を通らなければならない．（9）で $N_D - N_A \cong N_D$ とすれば，ドナーだけがあるときの問題（例題［4］)であるから，その場合の解に相当して μ は一端ドナー準位と伝導帯の底の中間の付近まで高まるはずである．

(11) の領域からこの極大を通り越す範囲では $n \lesssim n_D$．ここでは電子はかなりドナー準位に束縛されているから，この範囲を**束縛域**という．(12)，(13) が成り立つ範囲ではドナー準位はほとんど空になってしまい，伝導電子の数 n は，ほぼ一定値 $N_D - N_A$ を保つ．この範囲を**飽和域**という．

さらに温度が高くなると充満帯からの励起が始まる．この範囲を**真性域**という．この温度を大体推定するには，例題［3］で取扱った真性半導体としての伝導電子の密度が上記の飽和値 (13) を超えるところを求めればよい．例題［3］の解の (10) から，$E_G/2 \sim 0.36\,\mathrm{eV}$ として

$$n \sim \left(\frac{m_e m_h}{m}\right)^{3/4} \times 4.83 \times 10^{15} \times T^{3/2}e^{-4140/T}\ \mathrm{cm}^{-3}$$

$n \sim 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-3}$ となる温度は大体 $T^{3/2}\exp(-4140/T) \sim 1$，すなわち $(3/2) \times 2.3\log_{10}T \sim 4140/T$．これから $T \sim 450\,\mathrm{K}$ となる．

以上でわかったように，μ は 0 K でドナー準位の位置にあり，最初 T が増すと増大し，数十度 K での極大を経て減少し，数百度 K で伝導帯と充満帯の中央の値に漸近する．与えられた μ のグラフはこのような挙動を示している．

【21】 例題［4］の別解と同様に，N_D 個のドナーについて大きな分配関数 Ξ を作る．一つのドナーは電子を含まないか，＋スピンの電子を含むか，または－スピンの電子を含むかであるから，

$$\Xi = [1 + \lambda\{e^{(E_D - \mu_B H)kT} + e^{(E_D + \mu_B H)/kT}\}]^{N_D}$$

$$= \left(1 + 2\lambda e^{E_D/kT} \cosh \frac{\mu_B H}{kT}\right)^{N_D} \tag{1}$$

となる．ただし，$\lambda = \exp(\mu/kT)$ は電子の絶対活動度，化学ポテンシャル（Fermi ポテンシャル）μ のゼロ，エネルギーのゼロは伝導帯の下端にとった．したがってドナーにある ＋ スピン，－ スピンの電子のエネルギーはそれぞれ $-E_D + \mu_B H$, $-E_D - \mu_B H$ である．（1）から

$$M = kT \frac{\partial \log \Xi}{\partial H} = N_D \mu_B \frac{2\lambda\, e^{E_D/kT} \sinh(\mu_B H/kT)}{1 + 2\lambda e^{E_D/kT} \cosh(\mu_B H/kT)} \tag{2}$$

特に H が小さいとき（単位体積の物体を考えているものとして）

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N_D \mu_B{}^2}{kT} \frac{1}{\frac{1}{2} e^{-(E_D+\mu)/kT} + 1} = \frac{n_D \mu_B{}^2}{kT} \tag{3}$$

これはドナー準位にある n_D 個の電子が独立に磁場の影響をうけて向きをそろえることを意味し（Langevin - Debye の式），当然の結果といえよう．

［**別解**］ 例題［4］の解のようにやってもよい．すなわち，

$$F = n_+(-E_D + \mu_B H) + n_-(-E_D - \mu_B H) - kT \log \frac{N_D!}{n_+!\, n_-!(N_D - n_+ - n_-)!} \tag{4}$$

ここに n_+, n_- はそれぞれ ＋ または － のスピンの電子をもつドナーの数である．Stirling の公式を使って（4）を書き直すと，

$$F = -(n_+ + n_-) E_D + (n_+ - n_-) \mu_B H + kT \left\{ n_+ \log \frac{n_+}{N_D} + n_- \log \frac{n_-}{N_D} + (N_D - n_+ - n_-) \log \frac{N_D - n_+ - n_-}{N_D} \right\} \tag{5}$$

これから

$$\frac{\partial F}{\partial n_+} = \frac{\partial F}{\partial n_-} = \mu = \text{電子の Fermi ポテンシャル} \tag{6}$$

$$M = -\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T, n_+, n_-} = -(n_+ - n_-)\mu_B \tag{7}$$

とおくと，（6）は

$$n_+ = \frac{\lambda e^{(E_D - \mu_B H)/kT}}{1 + 2\lambda e^{E_D/kT} \cosh(\mu_B H/kT)}, \qquad n_- = \frac{\lambda e^{(E_D + \mu_B H)/kT}}{1 + 2\lambda e^{E_D/kT} \cosh(\mu_B H/kT)} \tag{8}$$

を与え，（7）は（2）を与える．

【22】 内部エネルギー E は (8.15) で与えられるから，$\varepsilon = p^2/(2m)$ を用い，和を積分でおきかえると，

$$E = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^\infty \frac{\varepsilon^{3/2}\, d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)} - 1}, \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

縮退が弱い場合には $\mu < 0$ で，$e^{-\beta(\varepsilon-\mu)} \ll 1$ について展開できるから，

$$E = 2\pi V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \sum_{l=1}^{\infty} \int_0^\infty \varepsilon^{3/2} e^{l\beta(\mu-\varepsilon)}\, d\varepsilon$$

$$= 2\pi V\left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2}(kT)^{5/2}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{1}{l^{5/2}}e^{l\beta\mu}\int_0^{\infty}x^{3/2}e^{-x}\,dx$$
$$= \frac{3}{2}kTV\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{e^{l\mu/(kT)}}{l^{5/2}}$$

となる．問題［9］と同様に $pV=\dfrac{2}{3}E$ が証明されるから，pV の式は明らか．また $F=N\mu-pV=N\mu-\dfrac{2}{3}E$, $S=(E-F)/T=\left(\dfrac{5}{3}E-N\mu\right)\Big/T$ により F, S の展開式もただちに得られる．

【23】 運動量の大きさ $|\boldsymbol{p}|$ が $|\boldsymbol{p}|$ と $|\boldsymbol{p}|+d|\boldsymbol{p}|$ の間にある状態の数は，スピン重率 2 を考慮して，

$$2\frac{V}{h^3}4\pi|\boldsymbol{p}|^2\,d|\boldsymbol{p}| = \frac{8\pi V}{h^3}(mc)^3\sinh^2\theta\cosh\theta\,d\theta$$

となる．$\varepsilon = c(p^2+m^2c^2)^{1/2} = mc^2\cosh\theta$ に注意し，(8.3)，(8.2)，(8.4) から

$$N = \sum\frac{1}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = 8\pi V\left(\frac{mc}{h}\right)^3\int_0^{\infty}\frac{\sinh^2\theta\cosh\theta\,d\theta}{\exp\{\beta(mc^2\cosh\theta-\mu)\}+1} \qquad (1)$$

$$E = \sum\frac{\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = 8\pi V\frac{m^4c^5}{h^3}\int_0^{\infty}\frac{\sinh^2\theta\cosh^2\theta\,d\theta}{\exp\{\beta(mc^2\cosh\theta-\mu)\}+1} \qquad (2)$$

$$pV = N\mu - F = kT\sum\log\left(1+e^{-\beta(\varepsilon-\mu)}\right)$$

$$\therefore\quad p = 8\pi\left(\frac{mc}{h}\right)^3\int_0^{\infty}\frac{1}{\beta}\sinh^2\theta\cosh\theta\,d\theta\,\log\left[1+\exp\{-\beta(mc^2\cosh\theta-\mu)\}\right]$$
$$= \frac{8\pi}{3}\frac{m^4c^5}{h^3}\int_0^{\infty}\frac{\sinh^4\theta\,d\theta}{\exp\{\beta(mc^2\cosh\theta-\mu)\}+1} \qquad (3)$$

が得られる．(3) を得るためには部分積分を行った．

$T=0$ K $(\beta\to\infty)$ では Fermi 分布は階段状になるから，0 K での Fermi ポテンシャルを

$$\mu_0 = mc^2\cosh\theta_0 \qquad (4)$$

とおき，θ の積分を 0 から θ_0 まで行う．こうして

$$\frac{N}{V} = 8\pi\frac{m^3c^3}{h^3}\int_0^{\theta_0}\sinh^2\theta\cosh\theta\,d\theta = \frac{8\pi}{3}\frac{m^3c^3}{h^3}\sinh^3\theta_0 \qquad (5)$$

$$\frac{E}{V} = 8\pi\frac{m^4c^5}{h^3}\int_0^{\theta_0}\sinh^2\theta\cosh^2\theta\,d\theta = \frac{\pi}{4}\frac{m^4c^5}{h^3}\{\sinh(4\theta_0)-4\theta_0\} \qquad (6)$$

$$p = \frac{8\pi}{3}\frac{m^4c^5}{h^3}\int_0^{\theta_0}\sinh^4\theta\,d\theta = \frac{\pi}{3}\frac{m^4c^5}{h^3}\left\{\frac{1}{4}\sinh(4\theta_0)-2\sinh(2\theta_0)+3\theta_0\right\} \qquad (7)$$

が得られる．(4)の代りに最大の運動量（Fermi運動量）を $|\boldsymbol{p}_0|$ とおくと，$|\boldsymbol{p}_0| = mc\sinh\theta_0$ であるから，(5) は簡単に

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi}{3}\frac{|\boldsymbol{p}_0|^3}{h^3} \qquad (8)$$

であることを意味している．(5) または (8) から $\mu_0(\theta_0)$ が N/V の関数として定まる．

【24】 完全に縮退しているから，前問の解の (5)，(6)，(7) が使える．(5)より $(h/mc)(3n/8\pi)^{1/3} = \sinh\theta_0$ であるから，$\sinh\theta_0$ が 1 に比べて非常に小さい場合と大きい場合とを考えればよい．これは最大の運動量 $|\boldsymbol{p}_0|$ について $|\boldsymbol{p}_0| \ll mc$，または $|\boldsymbol{p}_0| \gg mc$ に対

応する．

$|\boldsymbol{p}_0| \ll mc$ であれば，エネルギーに対しては非相対論的な近似式 $\varepsilon \cong mc^2 + |\boldsymbol{p}|^2/(2m)$ が使える．したがって結果は例題［1］および問題［9］から明らかである．（6），（7）から導くには，

$$\sinh(4\theta_0) - 4\theta_0 = \frac{1}{3!}(4\theta_0)^3 + \frac{1}{5!}(4\theta_0)^5 + \cdots \cong \frac{32}{3}\left|\frac{p_0}{mc}\right|^3\left\{1 + \frac{3}{10}\left|\frac{\boldsymbol{p}_0}{mc}\right|^2\right\}$$

$$\frac{1}{4}\sinh(4\theta_0) - 2\sinh(2\theta_0) + 3\theta_0 = \frac{1}{4\cdot 5!}(4\theta_0)^5 - \frac{2}{5!}(2\theta_0)^5 + \cdots \cong \frac{8}{5}\left|\frac{\boldsymbol{p}_0}{mc}\right|^5$$

を使えばよい．

$|\boldsymbol{p}_0| \gg mc$ であれば，相対論的な式 $\varepsilon \cong c|\boldsymbol{p}|$ が使える．これを使う直接の計算は次の問題にあるが，$\theta_0 \gg 1$ であるから $|\boldsymbol{p}_0| \sim (mc/2)\exp(\theta_0)$ としてよく，前問の（6），（7）を用いると，

$$\sinh(4\theta_0) - 4\theta_0 \cong \frac{1}{2}\exp(4\theta_0) = 8\left|\frac{\boldsymbol{p}_0}{mc}\right|^4$$

$$\frac{1}{4}\sinh(4\theta_0) - 2\sinh(2\theta_0) + 3\theta_0 \cong \frac{1}{8}\exp(4\theta_0) = 2\left|\frac{\boldsymbol{p}_0}{mc}\right|^4$$

とすればよい．

(注)　圧力と運動エネルギー K との関係は次のようにして得られる．気体が体積 V の容器につめられているとき，許される状態の運動量 $\boldsymbol{p}$ は $V^{-1/3}$ に比例する．非相対論的な場合 $\varepsilon \cong mc^2 + |\boldsymbol{p}|^2/(2m)$ には，静止エネルギー mc^2 は化学ポテンシャルの原点をずらせるだけであるから，これを除けば，運動エネルギーは $V^{-2/3}$ に比例する．圧力は $p = -(\partial E/\partial V)_S$ であるから，運動エネルギー K の $2/(3V)$ 倍になる．相対論的な場合 $\varepsilon \cong c|\boldsymbol{p}|$ では，$\varepsilon \propto V^{-1/3}$ であるから，圧力 p は全エネルギー $E \cong K$ の $1/(3V)$ 倍になる．

【25】　問題［24］に述べたように，エネルギーの式を $\varepsilon = cp$ とすると，(8.2)，(8.3) より

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi}{h^3}\int_0^\infty \frac{p^2\,dp}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \frac{8\pi}{h^3c^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^2\,d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \qquad (1)$$

$$\frac{E}{V} = \frac{8\pi}{h^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon p^2\,dp}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} = \frac{8\pi}{h^3c^3}\int_0^\infty \frac{\varepsilon^3\,d\varepsilon}{e^{\beta(\varepsilon-\mu)}+1} \qquad (2)$$

強く縮退しているときは (8.6 a) が使える．$g(\varepsilon) = \varepsilon^s$ とすると，

$$\int_0^\infty \varepsilon^s f(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{\mu^{s+1}}{s+1} + \frac{(\pi kT)^2}{6}s\mu^{s-1} + \frac{7(\pi kT)^4}{360}s(s-1)(s-2)\mu^{s-3} + \cdots \qquad (3)$$

$s = 2, 3$ としてただちに次式が得られる：

$$\frac{N}{V} = \frac{8\pi\mu^3}{3h^3c^3}\left\{1 + \left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2\right\} \qquad (4)$$

$$\frac{E}{V} = \frac{2\pi\mu^4}{h^3c^3}\left\{1 + 2\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^2 + \frac{7}{15}\left(\frac{\pi kT}{\mu}\right)^4\right\} \qquad (5)$$

これらは有限項で切れているけれども，もちろん正確な式ではない．（4）より，$n = N/V$ として，

$$\mu = \mu_0\left\{1 - \frac{1}{3}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\}, \qquad \mu_0 = hc\left(\frac{3n}{8\pi}\right)^{1/3} \tag{6}$$

これを（5）に代入すると，

$$\frac{E}{V} = \frac{2\pi\mu_0^4}{h^3c^3}\left\{1 + \frac{2}{3}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\}, \qquad \therefore \ \frac{E}{N} = \frac{3}{4}\mu_0\left\{1 + \frac{2}{3}\left(\frac{\pi kT}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\} \tag{7}$$

したがって，定積熱容量は

$$C_V = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{V,N} = Nk\frac{\pi^2k^2T}{\mu_0} + \cdots = N\frac{2\pi^{7/3}k^2T}{3^{1/3}hcn^{1/3}} + \cdots \tag{8}$$

となる．第1項は非相対論的な場合と同じ温度依存性が示すが，係数は $\{(3n)^{1/3}/2\pi\}(h/mc)$ 倍であって，問題［24］に述べられているように，非相対論的な値よりはるかに大きい．

読者は定圧熱容量を計算されたい．

（注）　以上の相対論的な Fermi 粒子の問題は，高エネルギーをもつ粒子から成る星の構造の理論に応用されている．

【26】　例題［5］と同様に考える．粒子のエネルギーを $\varepsilon_p + \varepsilon_j$ とおき，ε_p が前に考えた運動エネルギー $p^2/(2m)$, ε_j は内部運動のエネルギー（ここでは 0 と ε_1 の二つの値をとる）とすれば，例題［5］の（1）に対応する式は

$$N = \sum_j\sum_p \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p+\varepsilon_j-\mu)} - 1} = \sum_p \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p-\mu)} - 1} + \sum_p \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_p+\varepsilon_1-\mu)} - 1} \tag{1}$$

となる．Bose - Einstein 凝縮が起こっていない範囲では，（1）の右辺は ε_p についての和を例題［5］の（3）と同様に積分として実行すると，その（3）に対応して

$$N' = V\left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}\{F_{3/2}(-\beta\mu) + F_{3/2}(-\beta(\mu - \varepsilon_1))\} \tag{2}$$

が得られる．凝縮が起こるのは，$\mu = 0$ となるところで，ここでは内部自由度の最低状態にある粒子が運動エネルギーの最低状態（$p = 0$）に集積し始める．励起状態にある粒子はそのような凝縮を起こさない．したがって凝縮の温度は（2）で与えられる N' が N となる温度 T_c で，　$T < T_c$ では N' は N よりも小さくなり，$N - N'$ が凝縮部分となる．ゆえに

$$\frac{N}{V} = \left(\frac{2\pi mkT_c}{h^2}\right)^{3/2}\left\{F_{3/2}(0) + F_{3/2}\left(\frac{\varepsilon_1}{kT_c}\right)\right\} \tag{3}$$

例題［5］の解の（4）により，$F_{3/2}(\beta\varepsilon_1) = \sum_{n=1}^{\infty} e^{-n\beta\varepsilon_1}/n^{3/2}$．これを用いれば（3）から T_c が決まる．ε_1 が十分に大きいとすると，$F_{3/2}(\varepsilon_1/kT_c) \ll 1$ となるから，T_c は

$$2.612\left(\frac{2\pi mkT_c{}^0}{h^2}\right)^{3/2} = \frac{N}{V} \tag{4}$$

で与えられる $T_c{}^0$ となる．この補正は

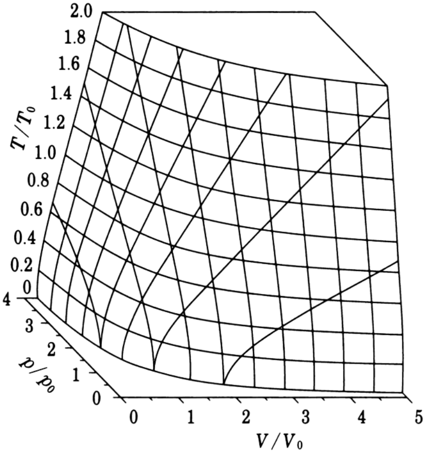
$$\left(\frac{T_c{}^0}{T_c}\right)^{3/2} = 1 + \frac{1}{2.612}(e^{-\varepsilon_1/kT_c} + \cdots) \tag{5}$$

を解いて求められる．$e^{-\varepsilon_1/kT_c} \ll 1$ とすれば，

$$T_c = T_c{}^0\left(1 - \frac{2}{3}\cdot\frac{1}{2.612}e^{-\varepsilon_1/kT_c} + \cdots\right) \cong T_c{}^0(1 - 0.255\,e^{-\varepsilon_1/kT_c{}^0} + \cdots)$$

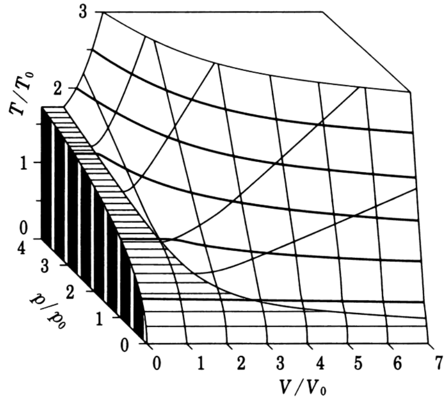
当然のことであるが T_c は $T_c{}^0$ よりも低くなる．

【27】 縮退が弱い場合は，Bose 気体では $\mu<0$ が 0 にあまり近くない場合で，Fermi 気体では $\mu<0$ である場合であるから，$pV=kT\log\Xi$，$N=kT\partial\log\Xi/\partial\mu$，$\Xi=\prod\{1\mp e^{\beta(\mu-\varepsilon)}\}^{\mp1}$（以下 複号は上が Bose，下が Fermi とする）において $e^{\beta(\mu-\varepsilon)}<1$ として展開し



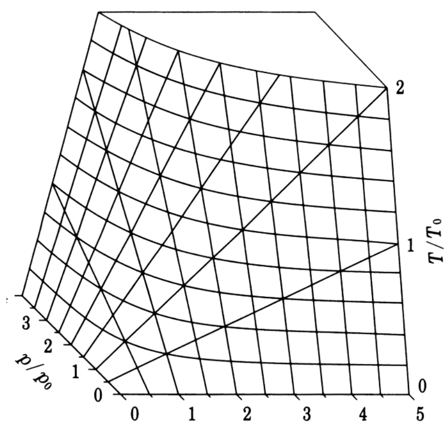
(a) 理想 Fermi - Dirac 気体：

$p_0V_0=\dfrac{2}{5}NkT_0$，　$kT_0=\dfrac{\hbar^2}{2m}\left(3\pi^2\dfrac{N}{V_0}\right)^{2/3}$



(b) 理想 Bose - Einstein 気体：

$p_0V_0=NkT_0\dfrac{\zeta(5/2)}{\zeta(3/2)}$，　$p_0=(kT_0)^{5/2}\left(\dfrac{2\pi m}{h^2}\right)^{3/2}\zeta\left(\dfrac{5}{2}\right)$



(c) 古典理想気体：$p_0V_0=NkT_0$

8 - 18 図

て計算することができる．

$$pV = \mp kT \sum_i \log\{1 \mp e^{\beta(\mu-\varepsilon_i)}\} = kT \sum_{n=1}^{\infty} (\pm 1)^{n-1} \frac{\lambda^n}{n} C_n \qquad (1)$$

$$N = \sum_{n=1}^{\infty} (\pm 1)^{n-1} \lambda^n C_n \qquad (2)$$

$$C_n = \sum_i e^{-n\beta\varepsilon_i} = 2\pi g V \left(\frac{2m}{h^2}\right)^{3/2} \int_0^{\infty} \varepsilon^{1/2} e^{-n\beta\varepsilon}\, d\varepsilon = \frac{gV}{\lambda_T{}^3} \frac{1}{n^{3/2}} \qquad (3)$$

（3）で g は内部自由度の重率，$\lambda_T = h/(2\pi mkT)^{1/2}$ である．

（3）を（2）に入れて得られる

$$N = \frac{gV}{\lambda_T{}^3} \sum_{n=1}^{\infty} (\pm 1)^{n-1} \frac{\lambda^n}{n^{3/2}} \qquad (2)'$$

から λ を求めるのに，これを $x = N\lambda_T{}^3/(gV)$ の べき級数として，

$$\lambda = a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3 + \cdots \qquad (4)$$

とおき，(2)′ に代入して，逐次的に $a_1, a_2, \cdots$ を定める．$a_1 = 1$, $a_2 = \mp 1/2^{3/2}$, $a_3 = 1/4 - 1/3^{3/2}$, $\cdots$ となる．このようにして求めた λ を（1）に代入して，x の べきで整理すると，

$$\begin{aligned} pV &= VkT \left[1 \mp \frac{1}{2^{5/2}} \frac{\lambda_T{}^3 N}{gV} + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}}\right)\left(\frac{\lambda_T{}^3 N}{gV}\right)^2 \mp \cdots\right] \\ &= NkT \left[1 \mp 2^{-5/2} \frac{n}{n_c} + \left(\frac{1}{8} - \frac{2}{3^{5/2}}\right)\left(\frac{n}{n_c}\right)^2 \mp \cdots\right] \qquad (5) \end{aligned}$$

が得られる．ここに $n_c = g(2\pi mkT/h^2)^{3/2}$ とおいた．

（注） 8 - 18 図に量子理想気体の状態方程式に対応するレリーフを示す．

【28】 N 個の Fermi 粒子が波動ベクトル $\boldsymbol{k}_1, \boldsymbol{k}_2, \cdots, \boldsymbol{k}_N$ で指定される 1 粒子状態を占めているときの気体全体の波動関数は次式で与えられる：

$$\Psi_{\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!\, V^N}} \sum_P (-1)^P \exp\left(i \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{k}_j \cdot \boldsymbol{r}_{Pj}\right) \qquad (1)$$

P は粒子の番号 $(1, 2, \cdots, N)$ に対する置換を表し，それによって番号 j が Pj に移るものとする．（1）の和はすべての置換について加えることを示し，$(-1)^P$ は P が偶置換なら $+1$，奇置換なら -1 を表す．カノニカル集団の密度行列の行列要素は

$$\begin{aligned} &\langle \boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N | \rho | \boldsymbol{r}_1', \cdots, \boldsymbol{r}_N' \rangle \\ &= \frac{1}{Z} \sum_{\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N}{}' \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2mkT} \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{k}_j{}^2\right) \Psi_{\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N)\, \Psi^*_{\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N}(\boldsymbol{r}_1', \cdots, \boldsymbol{r}_N') \qquad (2) \end{aligned}$$

Z は分配関数で，$(\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N)$ についての和は（1）が異なる状態を与えるものだけについて加える．すなわち $\boldsymbol{k}$ についている番号の置換された状態は同一状態とみて，重複しないようにする．この和の条件をはずすには $N!$ で割ればよいから，（1）を代入して，

$$\begin{aligned} &\langle \boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N | \rho | \boldsymbol{r}_1', \cdots, \boldsymbol{r}_N' \rangle \\ &= \frac{1}{Z(N!)^2 V^N} \sum_P \sum_{P'} (-1)^P (-1)^{P'} \sum_{\boldsymbol{k}_1, \cdots, \boldsymbol{k}_N} \exp\left(-\frac{\hbar^2}{2mkT} \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{k}_j{}^2\right) \exp\left\{i \sum_{j=1}^{N} \boldsymbol{k}_j \cdot (\boldsymbol{r}_{Pj} - \boldsymbol{r}'_{P'j})\right\} \qquad (3) \end{aligned}$$

$\boldsymbol{k}$ についての和は，体積 V を十分大きくとれば積分で近似され，値が求まる：

$$\frac{1}{V}\sum_{\boldsymbol{k}}\exp\left\{-\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2mkT}+i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_{Pj}-\boldsymbol{r}'_{P'j})\right\}$$
$$=\frac{1}{(2\pi)^3}\iiint_{-\infty}^{\infty}\exp\left\{-\frac{\hbar^2\boldsymbol{k}^2}{2mkT}+i\boldsymbol{k}\cdot(\boldsymbol{r}_{Pj}-\boldsymbol{r}'_{P'j})\right\}dk_x\,dk_y\,dk_z$$
$$=\frac{1}{\lambda_T{}^3}\exp\left(-\frac{\pi}{\lambda_T{}^2}|\boldsymbol{r}_{Pj}-\boldsymbol{r}'_{P'j}|^2\right) \tag{4}$$

$\lambda_T=2\pi\hbar/\sqrt{2\pi mkT}$ である．置換 P' は置換 Q に置換 P を行った結果であると考えると，P' での和は Q での和になる．$(-1)^{P'}=(-1)^P(-1)^Q$ と書いてよいから，

$$\langle\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N|\rho|\boldsymbol{r}_1',\cdots,\boldsymbol{r}_N'\rangle=\frac{1}{Z(N!)^2\lambda_T{}^{3N}}\sum_P\sum_Q(-1)^Q\exp\left(-\frac{\pi}{\lambda_T{}^2}\sum_j|\boldsymbol{r}_{Pj}-\boldsymbol{r}'_{PQj}|^2\right) \tag{5}$$

指数関数の中には j での和があるから，置換 P にはよらない，すなわち Pj を j と書き直して，

$$\langle\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_N|\rho|\boldsymbol{r}_1',\cdots,\boldsymbol{r}_N'\rangle=\frac{1}{ZN!\lambda_T{}^{3N}}\sum_Q(-1)^Q\exp\left(-\frac{\pi}{\lambda_T{}^2}\sum_{j=1}^N|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}'_{Qj}|^2\right) \tag{6}$$

を得る．分配関数 Z は 規格化条件によって定まるから，

$$Z=\frac{1}{N!}\sum_Q(-1)^Q\frac{1}{\lambda_T{}^{3N}}\int\cdots\int_V\exp\left(-\frac{\pi}{\lambda_T{}^2}\sum_{j=1}^N|\boldsymbol{r}_j-\boldsymbol{r}_{Qj}|^2\right)d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2\cdots d\boldsymbol{r}_N \tag{7}$$

置換 Q を与えると，番号の組 $(1,2,\cdots,N)$ はいくつかの組に分割される．その各組に属する番号は（7）の指数によって互いに連結されており，異なる組に属する番号は連結されない．たとえば，$(1,2,3,4,5)$ を $(3,1,2,5,4)$ に移す置換では，$|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_3|^2+|\boldsymbol{r}_3-\boldsymbol{r}_2|^2+|\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1|^2$ によって連結される組 $(1,2,3)$ と，$|\boldsymbol{r}_4-\boldsymbol{r}_5|^2+|\boldsymbol{r}_5-\boldsymbol{r}_4|^2$ で連結される組 $(4,5)$ とに分割される．l 個の番号を含む組からは，

$$J_l=\frac{1}{\lambda_T{}^{3l}}\int\cdots\int_V\exp\left\{-\frac{\pi}{\lambda_T{}^2}(|\boldsymbol{r}_1-\boldsymbol{r}_2|^2+|\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_3|^2+\cdots\right.$$
$$\left.+|\boldsymbol{r}_{l-1}-\boldsymbol{r}_l|^2+|\boldsymbol{r}_l-\boldsymbol{r}_1|^2)\right\}d\boldsymbol{r}_1\,d\boldsymbol{r}_2\cdots d\boldsymbol{r}_l \tag{8}$$

の形の寄与がある．この積分は指数の最後の $\boldsymbol{r}_1$ を $\boldsymbol{r}_1'$ とすると，Gauss 変換の たたみ込みとなるから，体積 V が十分大きいとき（$V\gg\lambda_T{}^3$），公式

$$\int_{-\infty}^{\infty}\frac{e^{-(x-y)^2/a}}{\sqrt{a\pi}}\frac{e^{-(y-z)^2/b}}{\sqrt{b\pi}}dy=\frac{e^{-(x-z)^2/(a+b)}}{\sqrt{(a+b)\pi}}\qquad(a,b>0) \tag{9}$$

によって近似的に求められる．その結果で $\boldsymbol{r}_1=\boldsymbol{r}_1'$ とおくと次式を得る：

$$J_l=\frac{V}{\lambda_T{}^3l^{3/2}}\qquad(V\gg\lambda_T{}^3) \tag{10}$$

置換 Q によって，l 個の番号から成る組が N_l 個できるとすれば，

$$N=\sum_{l=1}^N lN_l \tag{11}$$

である．したがって Q を指定すると，$(N_1,N_2,\cdots)$ なる数の組が一つ定まる．（7）より

$$Z=\frac{1}{N!}\sum_Q(-1)^Q\prod_l J_l{}^{N_l}=\frac{1}{N!}\sum_Q(-1)^Q\prod_l\left(\frac{V}{\lambda_T{}^3l^{3/2}}\right)^{N_l} \tag{12}$$

逆に数の組 $(N_1,N_2,\cdots)$ を指定すると，それを与える置換 Q は一意的には定まらない．N

個の番号を1個ずつ N_1 個，2個ずつ N_2 個，…，l 個ずつ N_l 個，… に分割する仕方の数は $N!/\prod_l\{(l!)^{N_l}\cdot N_l!\}$ で，各組内で番号の順序を考える（どの番号から始めるかは問題にしない）と $\prod_l\{(l-1)!\}^{N_l}$ 倍して，$N!/\prod_l\{l^{N_l}\cdot N_l!\}$ だけの置換 Q が(12)に同一の因子 $\prod_l\{V/(\lambda_T{}^3 l^{3/2})\}^{N_l}$ を与える．任意の置換 Q は2個の番号の交換をつぎつぎに行うことによって得られるが，l 個の番号より成る組は $l-1$ 個の交換によって作られるから，$(-1)^Q=(-1)^{\sum_l(l-1)N_l}$ である．こうして (12) は次の形に書かれる：

$$Z'=\sum_{(N_1,N_2,\cdots)}{}' \prod_{l=1}^{N}\frac{1}{N_l!}\left\{\frac{(-1)^{l-1}V}{l^{5/2}\lambda_T{}^3}\right\}^{N_l} \tag{13}$$

ただし和は条件 (11) の下で許される数の組（$N_1, N_2, \cdots$）についてとる．

（注1） (13) が正しいことをチェックするために，大分配関数を計算してみる：

$$\sum_{N=0}^{\infty}e^{\mu N/(kT)}\sum_{(N_1,N_2,\cdots)}{}'\prod_{l=1}^{N}\frac{1}{N_l!}\left\{\frac{(-1)^{l-1}V}{l^{5/2}\lambda_T{}^3}\right\}^{N_l}=\prod_{l=1}^{\infty}\sum_{N_l=0}^{\infty}\frac{1}{N_l!}\left\{\frac{(-1)^{l-1}V}{l^{5/2}\lambda_T{}^3}e^{\mu l/(kT)}\right\}^{N_l}$$

$$=\exp\left\{\frac{V}{\lambda_T{}^3}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(-1)^{l-1}}{l^{5/2}}e^{\mu l/(kT)}\right\}=\exp\left[\sum_k\sum_{l=1}\frac{(-1)^{l-1}}{l}\{e^{(\mu-\varepsilon_k)/(kT)}\}^l\right]$$

$$=\exp\left[\sum_k\log\{1+e^{(\mu-\varepsilon_k)/(kT)}\}\right]=\prod_k\{1+e^{(\mu-\varepsilon_k)/(kT)}\} \tag{14}$$

途中で1粒子の分配関数 $\sum e^{-\varepsilon_k l/(kT)}$ は (10) で与えられることを使った．

（注2） 理想 Bose 気体では（6）で $(-1)^Q$ の入らない式，したがって (13) で $(-1)^{l-1}$ の入らない式が得られる．読者はこれを確かめられたい．

【29】 エネルギー準位とその縮重度は問題［17］の解に与えられているから，(8.4) によれば，電子系の Helmholtz 自由エネルギー（に磁場内でのポテンシャルエネルギーを加えたもの）は

$$F=N\mu-kT\frac{4\pi Vm\mu_BH}{h^3}\sum_{l=0}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}\log\left\{1+\exp\frac{\mu-2\mu_BH(l+1/2)-p_z{}^2/(2m)}{kT}\right\}dp_z \tag{1}$$

$\mu_BH\ll kT$ であれば，被積分関数は l が1の程度変ってもわずかしか変らないから，ヒントにある Euler の公式からの近似が許される：

$$F\cong N\mu-\frac{4\pi mV}{h^3}\mu_BHkT\int_0^{\infty}dx\int_{-\infty}^{\infty}dp_z\log\left\{1+\exp\frac{\mu-2\mu_BHx-p_z{}^2/(2m)}{kT}\right\}$$
$$+\frac{\pi mV}{3h^3}(\mu_BH)^2\int_{-\infty}^{\infty}\frac{dp_z}{1+\exp[\{p_z{}^2/(2m)-\mu\}/(kT)]} \tag{2}$$

第1の積分では，$2\mu_BHx+p_z{}^2/(2m)=\varepsilon$ とおき，積分変数を p_z と ε とに変え，p_z の積分を先に行う．第2の積分では $p_z{}^2/(2m)=\varepsilon$ とおくと，（2）は次の形に書ける：

$$F\cong N\mu-\frac{2\pi(2m)^{3/2}}{h^3}kTV\int_0^{\infty}\log\{e^{(\mu-\varepsilon)/(kT)}+1\}\sqrt{\varepsilon}\,d\varepsilon$$
$$+\frac{\pi(2m)^{3/2}}{6h^3}(\mu_BH)^2V\int_0^{\infty}\frac{\varepsilon^{-1/2}\,d\varepsilon}{e^{(\varepsilon-\mu)/(kT)}+1} \tag{3}$$

右辺の第 1， 2 項はエネルギー準位が磁場がなかったときと変らないとしたときの自由エネルギーの関数形に磁場があるときの化学ポテンシャルの値 μ を入れたものである．第 3 項はエネルギー準位が Landau 準位に分かれる（量子効果）ための補正の最低次のものである．$(\partial F/\partial\mu)_{T,V,N}=0$ に注意すれば，電子数 N が一定のときの磁化率は

$$\chi=-\frac{1}{VH}\left(\frac{\partial F}{\partial H}\right)_{T,V,N,\mu} \tag{4}$$

を計算すればよい．したがって（3）の近似では第 3 項だけが寄与する．$\mu\gg kT$ では，第 3 項は最低次まで考えるとして，ε の積分を 0 から μ まで行い，分母を 1 としてよいから，

$$\chi\cong-\frac{2\pi(2m)^{3/2}\mu^{1/2}}{3h^3}\mu_B{}^2 \tag{5}$$

μ を μ_0 で近似し，スピンによる因子 2 を入れると，これは問題［4］で求めたスピンによる磁化率の $-1/3$ 倍になっていることがわかる．負号がつくのは反磁性となることを示す．

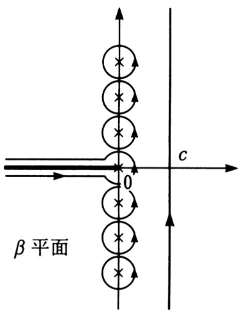
（注） Euler の総和公式を使うくわしい計算は，R.B.Dingle：Proc. Roy. Soc. **A211** (1952)，500 - 516 参照．（5）（にスピン因子 2 を入れた式）は Landau が初めて与えたものである．

【30】 (8.4)′ を 2 回部分積分し (6.6) の公式を利用して，

$$F-N\mu=\int_0^\infty\Omega_1(\varepsilon)\frac{\partial f}{\partial\varepsilon}d\varepsilon,\qquad \Omega_1(\varepsilon)=\frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty}\frac{e^{\beta\varepsilon}}{\beta^2}Z(\beta)\,d\beta \tag{1}$$

とする方がエネルギー ε の積分が楽である．問題［17］の解の（3）によれば，

$$\Omega_1(\varepsilon)=V\frac{(2\pi m)^{3/2}\mu_BH}{h^3}\frac{1}{2\pi i}\int_{c-i\infty}^{c+i\infty}\frac{e^{\beta\varepsilon}\,d\beta}{\beta^{5/2}\sinh(\beta\mu_BH)} \tag{2}$$



被積分関数は $\beta=0$ に分岐点をもつから，負の実軸上に切断を入れておく．また $\beta=il\pi/(\mu_BH),(l=\pm1,\pm2,\cdots)$ に 1 位の極をもつから，左図のように β 平面上で積分路を左によせると，切断の周りの積分と極の周りの積分との和に書ける．切断の周りの積分は ε について比較的なめらかな関数を与えるから以下考えない．極の周りの積分は留数を求めればよく，ε についての振動関数を与える．$\beta\mu_BH=il\pi+z$ とおくと，

$$\Omega_1{}^{\rm osc}(\varepsilon)=V\frac{(2\pi m)^{3/2}(\mu_BH)^{5/2}}{h^3}\sum_{l=\pm1,\pm2,\cdots}\frac{(-1)^l}{2\pi i}\oint\frac{e^{il\pi\varepsilon/(\mu_BH)}e^{\varepsilon z/(\mu_BH)}}{(il\pi+z)^{5/2}\sinh z}dz \tag{3}$$

z の積分は原点の周りで行うから，$\sinh z\cong z$，他の因数では $z\cong0$ と近似してよい：

$$\begin{aligned}\Omega_1{}^{\rm osc}(\varepsilon)&=V\frac{(2\pi m)^{3/2}(\mu_BH)^{5/2}}{h^3}\sum_{l=\pm1,\pm2,\cdots}\frac{(-1)^l}{(il\pi)^{5/2}}e^{il\pi\varepsilon/(\mu_BH)}\\&=-V\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3}\sum_{l=1}^{\infty}\frac{(\mu_BH)^{5/2}}{(\pi l)^{5/2}}(-1)^l\,2\cos\left(\frac{l\pi\varepsilon}{\mu_BH}-\frac{\pi}{4}\right)\end{aligned} \tag{4}$$

これを（1）の第 1 式に代入して，ε の積分を実行する．$\partial f/\partial\varepsilon$ は $\varepsilon=\mu$ の周りに幅 kT の程度のピークをもち，（4）の各項は μ_BH/l の程度の波長で振動しているから，$kT\gg$

$\mu_B H$ ならば，被積分関数は正負相殺して，積分値は小さいが，$kT \lesssim \mu_B H$ ならば無視できなくなり，deHaas - van Alphen 効果が現れるのである．$kT \sim \mu_B H$ では ε の積分を精密に行う必要がある：

$$I = 2\int_0^\infty \cos\left(\frac{l\pi\varepsilon}{\mu_B H} - \frac{\pi}{4}\right)\frac{\partial f}{\partial \varepsilon}\, d\varepsilon$$

$$= -\,\mathrm{Re}\left[e^{il\pi\mu/(\mu_B H) - i\pi/4}\frac{2}{kT}\int_0^\infty \frac{e^{il\pi(\varepsilon-\mu)/(\mu_B H)}d\varepsilon}{\{e^{(\varepsilon-\mu)/(2kT)} + e^{-(\varepsilon-\mu)/(2kT)}\}^2}\right]$$

$$= -\,\mathrm{Re}\left\{e^{il\pi\mu/(\mu_B H) - i\pi/4}\int_{-\mu/(2kT)}^\infty \frac{e^{2\pi ilkTz/(\mu_B H)}}{\cosh^2 z}\, dz\right\} \qquad (5)$$

$\mu \gg kT$ だから，積分の下限は $-\infty$ で近似してよい．すると複素 z 平面で上半円を加えて積分路を閉じることができ，被積分関数の 2 位の極 $z = i(n + 1/2)\pi,\ n = 0, 1, 2, \cdots,$ での留数を求めればよい．$z = i(n + 1/2)\pi + y$ とおくと，$\cosh z = i(-1)^n \sinh y$ であるから，

$$\int_{-\infty}^\infty \frac{e^{2\pi ilkTz/(\mu_B H)}}{\cosh^2 z}\, dz = -\sum_{n=0}^\infty e^{-\pi^2 lkT(2n+1)/(\mu_B H)}\oint \frac{e^{2\pi ilkTy/(\mu_B H)}}{\sinh^2 y}\, dy$$

$$= \frac{2\pi^2 lkT/(\mu_B H)}{\sinh\{\pi^2 lkT/(\mu_B H)\}} \qquad (6)$$

$$\therefore\quad I = -\frac{2\pi^2 lkT/(\mu_B H)}{\sinh\{\pi^2 lkT/(\mu_B H)\}}\cos\left(\frac{l\pi\mu}{\mu_B H} - \frac{\pi}{4}\right) \qquad (7)$$

（4），（1）に代入して，

$$F_{\mathrm{osc}} - N\mu = V\frac{(2\pi m)^{3/2}}{h^3}\frac{2kT}{\sqrt{\pi}}(\mu_B H)^{3/2}\sum_{l=1}^\infty \frac{(-1)^l}{l^{3/2}}\frac{\cos\{l\pi\mu/(\mu_B H) - \pi/4\}}{\sinh\{\pi^2 lkT/(\mu_B H)\}} \qquad (8)$$

磁化率の振動項は，

$$\chi_{\mathrm{osc}} = -\frac{1}{VH}\left(\frac{\partial F_{\mathrm{osc}}}{\partial H}\right)_{T,V,N,\mu}$$

$$\cong {\mu_B}^2\frac{(2\pi m\mu)^{3/2}}{h^3}\frac{2\sqrt{\pi}kT}{(\mu_B H)^2}\left(\frac{\mu_B H}{\mu}\right)^{1/2}\sum_{l=1}^\infty \frac{(-1)^l}{l^{1/2}}\frac{\sin\{l\pi\mu/(\mu_B H) - \pi/4\}}{\sinh\{\pi^2 lkT/(\mu_B H)\}} \qquad (9)$$

ただし，これに $\mu_B H/\mu,\ kT/\mu$ がさらに掛かった項は無視した．

（注） 電子数密度が $n \cong 4\pi(2m\mu)^{3/2}(3h^3)$（スピンを考えていないことに注意）であることを使うと，（9）の $l = 1$ の項だけを残して，

$$\chi_{\mathrm{osc}} \cong -\frac{n{\mu_B}^2}{kT}\frac{3\pi}{2}\left(\frac{kT}{\mu_B H}\right)^2\left(\frac{\mu_B H}{\mu}\right)^{1/2}\frac{\sin\{\pi\mu/(\mu_B H) - \pi/4\}}{\sinh\{\pi^2 kT/(\mu_B H)\}} \qquad (10)$$

これは $\chi_{\mathrm{osc}}/[H^{3/2}\sinh[\pi^2 kT/(\mu_B H)]]$ が $1/H$ の周期関数で，それの周期は $2\mu_B/\mu$ であることを示す．このような振動が観測されるためには，$kT \lesssim \mu_B H$ が必要であったが，これは (10) の分母の $\sinh\{\pi^2 kT/(\mu_B H)\}$ があまり大きくならない条件でもある．$\mu_B H = \pi^2 kT$ となる磁場は $H = 1.469 \times 10^5 \times T$ Oe（T は K で測る）で，極低温でないと困難なことを示す．(10) には $(\mu_B H/\mu)^{1/2}$ があるため，χ_{osc} は前問で求めたなめらかな部分に比べて小さいから，測定には非常な精度を要する．

第9章　強い相互作用をもつ系

これまで取扱ってきた問題はたいてい，系を構成する粒子の相互作用が弱く，それらがほとんど独立に運動すると見なされる場合（例：希薄な気体），あるいは相互作用が強くても単純な運動に分解される場合（例：結晶の格子振動）であった．これらは典型的な問題であるばかりでなく，実際そのような近似が成り立つことも少なくない．しかし一方，粒子間の相互作用が強く，上のような簡単な近似が成り立たない場合も多い．たとえば強磁性の出現とか，あるいは相転移とか，物理的に極めて重要な，かつ興味ある現象は，本質的に相互作用の存在によっている．このような問題を厳密に取扱うことは非常にむずかしいが，種々の近似的な考え方によって現象の本質をつかむことができる．本章ではそのいくつかの代表的な問題を取上げ，統計力学の進んだ研究への入門とする．

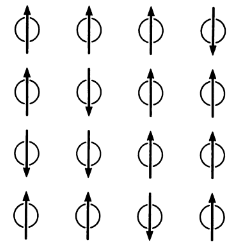
基　礎　事　項

§9.1　分子場の近似

つじつまのあった分子場： 相互作用をもつ多数の粒子から成る系を取扱う場合，一つの近似として次のように考える．一つの粒子に注目し，他の粒子からそれにおよぼされる作用は（本当は他の粒子の状態に依存し，さまざまの値を確率的にとるものであるが），平均的に定まる ある力場としてその粒子にはたらくものとし，その平均力場 —— 分子場 —— の中での一つの粒子を統計力学的に取扱う．その取扱いから，逆にこの粒子が他の粒子におよぼす平均力場を定めることができるが，粒子が同等であるならば，この平均力場はさきに仮定されたものに同等でなければならない．この「つじつま（self - consistency）を合せる」要求から，分子場が定まり，これにより系の統計的性質，あるいは熱力学的性質が定められる．

このような考え方は，ごく一般的であって，統計力学に限らず量子力学でも用いられる．多電子系に用いられる Hartree 近似，または Hartree - Fock 近似はその例である．

Ising モデル：　この考え方を説明するわかりやすい例として，強磁性体の簡単な模型的理論を述べる．結晶の各原子は磁気モーメント μ_0 をもつが，それらは9-1図のように上向き (+) または下向き (−) のいずれかをとるものとし，これを **Ising スピン**とよぶ．おのおののIsingスピンの状態は ±1 の値をとる変数 σ_j ($j=1,\cdots,N$;　$N=$ 原子数) で指定される．結晶の隣り合うスピンの間には相互作用 J（交換相互作用）があり，それらの向きが平行であるか，反平行であるかによって異なる．すなわち



9-1 図

$$J_{++}=J_{--}=-J\ ,\qquad J_{+-}=J$$

$$\text{相互作用のエネルギー} \equiv \mathscr{H}_{\rm int}=-\sum\nolimits_{\langle ij\rangle}J\sigma_i\sigma_j \tag{9.1}$$

ここに $\sum_{\langle ij\rangle}$ は隣り合うスピンの組についての和である．$J>0$ ならば隣り合うスピンは平行になる傾向があり，**強磁性**が現れる可能性がある．$J<0$ ならば隣り合うスピンは反平行になり，**反強磁性**が起こる可能性がある（§9.3 参照）．

Weiss の分子場　いま外から磁場 H を作用させる．一つのスピンにはたらく力はこの磁場のほかに周囲のスピンとの相互作用によるものがある．これは確率的にゆらぐものであるが，平均的に考え，ある磁場 H' に等価なものとして作用すると仮定する．これを**分子場**という．この考えは強磁性の理論に対して最初 Weiss によって用いられた．この仮定によれば

$$H_{\rm eff}=H+H' \tag{9.2}$$

がその原子にはたらく磁場と考えられる．もし磁化がなければ（それぞれの磁気モーメントは +，− のいずれをも同等に実現するから）$H'=0$．したがって簡単に，

$$H'=qM \tag{9.3}$$

すなわち**分子場 H' は磁化の強さ M に比例する**と仮定する（$q=$ **分子場定数**）．(9.2) がはたらいている場合，一つの原子のもつ平均の磁気モーメントは（第 5 章例題［10］参照）

$$\bar{\mu}=\mu_0\tanh\frac{\mu_0 H_{\rm eff}}{kT} \tag{9.4}$$

単位体積中の原子数を n とすれば $M = n\bar{\mu}$，(9.4) に (9.2)，(9.3) を入ると

$$M = n\mu_0 \tanh\left\{\frac{\mu_0}{kT}(H + qM)\right\} \tag{9.5}$$

これによって分子場 H' が，つじつまを合せて定められることになる．

一つの原子の隣接原子数を z，そのうち＋向きまたは－向きの磁気モーメントをもつものの平均の数を $\bar{z}_+$，$\bar{z}_-$ とおくと，

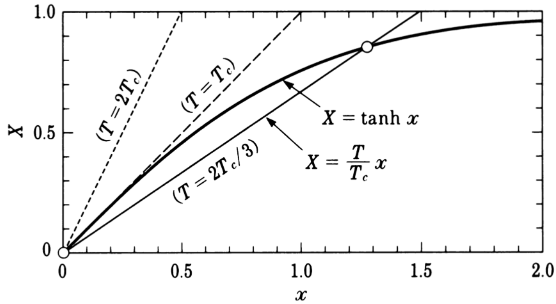
$$\bar{z}_+ - \bar{z}_- = zM/M_\infty, \qquad \text{ただし}\quad M_\infty = n\mu_0 \tag{9.6}$$

である．$\pm\,\mu_0 H'$ は一つの原子とその周囲との相互作用を表すから，

$$\begin{aligned}\mu_0 H' &= J(\bar{z}_+ - \bar{z}_-)\\ &= zJM/M_\infty\\ \therefore\quad q &= zJ/(\mu_0 M_\infty)\end{aligned} \tag{9.7}$$

と**仮定して**よかろう．これにより，(9.5) は

$$\frac{M}{M_\infty} = \tanh\left(\frac{\mu_0 H}{kT} + \frac{zJM}{kTM_\infty}\right) \tag{9.8}$$



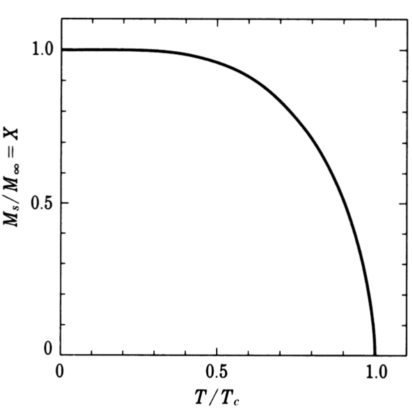
9 - 2 図

と書き直される．特に外部磁場がない場合 $(H = 0)$ での自発磁化 $M_s(T)$ は

$$X = \tanh\left(\frac{zJ}{kT}X\right), \qquad \frac{M_s}{M_\infty} \equiv X \tag{9.9}$$

で定められる．あるいは 9 - 2 図の二つのグラフ

$$\left.\begin{aligned}X &= \tanh x\\ X &= \frac{kT}{zJ}x \equiv \frac{T}{T_c}x \quad \left(T_c = \frac{zJ}{k}\right)\end{aligned}\right\} \tag{9.10}$$



9 - 3 図

の交点として $x(T)$，したがって $X(T)\equiv M_s(T)/M_\infty$ が 9 - 3 図のような形に得られる．M_s は**飽和磁化**ともよばれる．M_∞ は 0 K での飽和磁化である．（強磁性については，久保：「磁性」（岩波書店，現代物理学講座），永宮 他：「物質の磁性」（共立出版，物性物理学講座），近角：「強磁性体の物理(上)・(下)」（裳華房，物理学選書 4，18）等を見よ．）

§9.2 Bragg - Williams の近似

前節に述べた分子場の導入法は**直観的**であったが，統計力学的には次のようにして容易に導かれる．原子の総数を N とし，そのうち＋向き，－向きの磁気モーメントをもっている原子の数を N_+，N_- とする．全体に＋，－が理想混合結晶として混じっていると すると，N 個の格子点に＋を N_+ 個，－を N_- 個配置する方法の数 W は

$$W=\binom{N}{N_+}=\frac{N!}{N_+!N_-!}\qquad (N=N_++N_-)$$

であるから，Stirling の公式を用い，

$$\begin{aligned}S&=k\log W\\&=-k\left(N_+\log\frac{N_+}{N}+N_-\log\frac{N_-}{N}\right)\\&=-kN\left\{\frac{1}{2}(1+X)\log\frac{1}{2}(1+X)+\frac{1}{2}(1-X)\log\frac{1}{2}(1-X)\right\}\end{aligned}\tag{9.11}$$

となる．ただし，

$$\left.\begin{aligned}\frac{N_+}{N}&=\frac{1}{2}(1+X)\\\frac{N_-}{N}&=\frac{1}{2}(1-X)\end{aligned}\right\}\tag{9.12}$$

とおいた．一方，相互作用のエネルギー E は，隣接原子対（総数 $(1/2)zN$）を ＋＋，－－，＋－ で区別し，それらの数をそれぞれ N_{++}，N_{--}，N_{+-} とおくと，

$$E=-J(N_{++}+N_{--}-N_{+-})\tag{9.13}$$

N_+，N_- を与えても N_{++}，N_{--}，N_{+-} はさまざまの値をとりうるが，単なる平均（次頁の（注意）を見よ）を考えると，

$$\left.\begin{aligned}\overline{N_{++}} &= \frac{1}{2}zN_+p_+ = \frac{1}{2}zN_+\frac{N_+}{N} = \frac{z}{8}N(1+X)^2 \\ \overline{N_{+-}} &= zN_+p_- = zN_+\frac{N_-}{N} = \frac{z}{4}N(1-X^2) \\ \overline{N_{--}} &= \frac{1}{2}zN_-p_- = \frac{1}{2}zN_-\frac{N_-}{N} = \frac{z}{8}N(1-X)^2\end{aligned}\right\} \tag{9.14}$$

となる．ここに $p_+ = N_+/N$，$p_- = N_-/N$ は一つの格子点が＋または－によって占められる確率である．$\overline{N_{++}}$，$\overline{N_{--}}$ の式の因数 1/2 は，一つの＋＋，または－－の対が，zN_+p_+ の中に 2 度重複して考えられているのを補正するためのものである．(9.13) で N_{++} 等を (9.14) の平均値でおきかえる近似では

$$E = -\frac{z}{2}JNX^2 \tag{9.15}$$

となる．したがって (9.11) と合わせて，

$$\begin{aligned}F &= E - TS \\ &= -\frac{z}{2}NJX^2 + NkT\left\{\frac{1}{2}(1+X)\log\frac{1}{2}(1+X) + \frac{1}{2}(1-X)\log\frac{1}{2}(1-X)\right\}\end{aligned} \tag{9.16}$$

X の平衡値（最確値）は $\partial F/\partial X = 0$ から決まる．すなわち

$$zNJX = \frac{1}{2}NkT\log\frac{1+X}{1-X}, \qquad \therefore \quad \frac{zJ}{kT}X = \frac{1}{2}\log\frac{1+X}{1-X} \tag{9.17}$$

あるいは

$$\tanh\left(\frac{zJ}{kT}X\right) = X \tag{9.18}$$

これは(9.9)と同じである．つまり，分子場の近似は，エントロピーを理想的混合エントロピーに仮定し，エネルギーを単なる平均的なエネルギーに仮定する近似に等価である．この近似は合金の問題について初めて用いられたもので **Bragg - Williams** の近似（Bragg and Williams：Proc. Roy. Soc. **A 145** (1934)699）という．これはまた，Hildebrand の正則溶液（§ 4.9 参照）と同じ仮定である（問題［6］参照）．

（注意） この取扱いで (9.14) を仮定し，(9.13) の E を (9.15) のようにおくことが近似である．＋＋，－－ の隣り合せは ＋－ の隣り合せよりもエネルギーが低く，したがってその組合せができやすい．(9.14) は一つの ＋ 原子の周りの z 個の原子のうち $z \times (N_+/N)$ の割合で ＋ がある，というように考えて，＋ の近くに ＋ が集まりやすいといった事情を無視している．

§9.3 協力現象

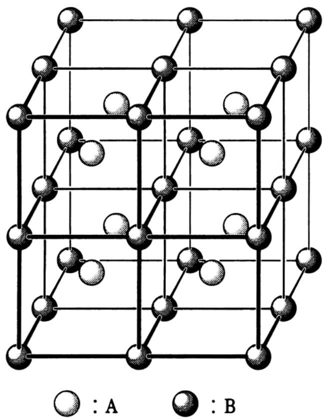
上にあげた強磁性の出現の機構は，いわゆる協力現象の典型である．一般に，系を構成する粒子の相互作用のために，その系にある種の秩序ができることを協力現象という．磁気モーメントが互いに平行にそろった強磁性自発磁化は，一つの秩序で，それは原子の間の相互作用で保持される．それは 9-3 図に示されているように，$T=0\,\mathrm{K}$ で最大で，温度とともに減少し，ある臨界温度（Curie 温度）T_c でゼロになり，$T>T_c$ ではゼロである．すなわち強磁性体は T_c 以上では強磁性を失い，常磁性体になる．これは熱運動のため高温では秩序が乱れ，それ自身としてこれを保持することができなくなることによる．換言すれば，高温では自由エネルギーのうちエントロピーの項がきいてくるため，なるべくエントロピーを大きくする乱雑な状態が実現される．これに対し，低温度ではエネルギーの低い，秩序ある状態が実現されるのである．

秩序無秩序転移： 上にいったようなことは，系の構成要素の間の相互作用が強い場合に起こる一般的な現象である．例をあげれば，

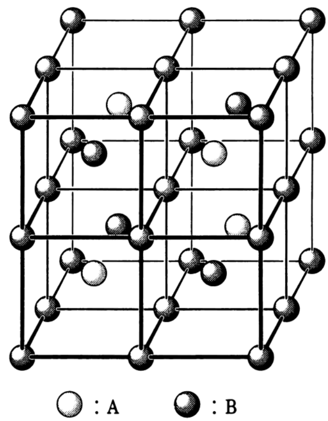
合金の規則格子変態： たとえば ZnCu のような合金（AB 型）では，高温度では Zn，Cu が乱雑に混ざり合っているが，低い温度ではそれらの配置に秩序ができ，9-4 図(a)の模型図のように整然とならぶ．これを**規則格子**という．この配列は X 線回折によって実証される．この配列の**規則度**（秩序，order）X は次のように定義される．完全な規則格子を標準にとり，結晶格子を A 原子が存在すべき部分格子 a，B 原子が存在すべき部分格子 b に分ち，

$$\left.\begin{aligned}\begin{bmatrix}\mathrm{A}\\ \mathrm{a}\end{bmatrix}&=\frac{N}{4}(1+X), &\qquad \begin{bmatrix}\mathrm{B}\\ \mathrm{a}\end{bmatrix}&=\frac{N}{4}(1-X)\\ \begin{bmatrix}\mathrm{A}\\ \mathrm{b}\end{bmatrix}&=\frac{N}{4}(1-X), &\qquad \begin{bmatrix}\mathrm{B}\\ \mathrm{b}\end{bmatrix}&=\frac{N}{4}(1+X)\end{aligned}\right\}\tag{9.19}$$

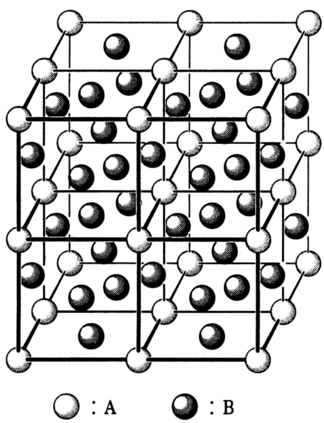
とおく．ここに $\begin{bmatrix}\mathrm{A}\\ \mathrm{a}\end{bmatrix}$ 等は部分格子 a にある A 原子の数という意味である．（N は格子点の総数，$N/2$ は各部分格子点の数．）$X=1$，$X=-1$ は完全な**規則状態**（a，b の役割を入れかえたのが $X=-1$），$X=0$ が**不規則状態**である．AA，BB の隣



(a) AB 型



(b) AB_3 型



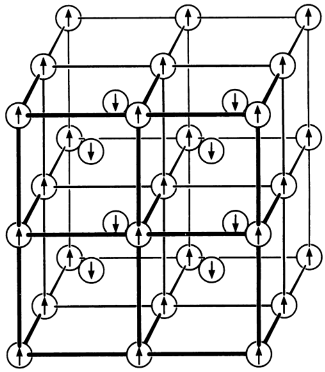
(c) AB_3 型

9 - 4 図

り合せよりも，ABの隣り合せがエネルギーが低いような場合，0Kでは完全な規則状態が実現され（$X = \pm 1$)，ある臨界温度で不規則格子（$X = 0$）に移る．9 - 4 図は種々の型の規則格子の模型である．

反強磁性：　強磁性体の場合と反対に，隣り合う原子の磁気モーメントが反平行になる方が安定である場合には，低温度では，たとえば9 - 5 図のように上向き下向き

に交互にそろった状態が実現される．すなわち，この場合，結晶は二つの部分格子に分かれ，そのおのおのについては強磁性的に磁気モーメントがそろっているが，その向きが両者，反対であるため，全体としての強磁性は外には現れない．しかし，この秩序はある臨界温度（Neél 温度）でくずれ，その上では普通の常磁性になる．Neél 温度以下の秩序は中性子回折などによって実証される．（反強磁性についての総合報告は Nagamiya, Yosida and Kubo : Advances in Physics **4**(1995)1.）



9-5 図　反強磁性スピン配列

一般に，相の変化は何かの意味で秩序無秩序転移に類するものと考えられる．しかし，それぞれの場合に秩序を表す変数が何であるか，またその関数として自由エネルギーをどうして求めたらよいかは，必ずしも容易にはわからない．固体の融解，超伝導状態の出現，液体ヘリウム転移などはむずかしい問題である．

秩序無秩序転移は，上の強磁性などの例では 2 次の相転移となるが，ある場合には 1 次相転移となる．これに応じ転移点では比熱の異常（問題［1］，［4］）あるいは潜熱がある．

§9.4　荷電粒子系に対する平均ポテンシャル

荷電粒子が相互に Coulomb 力をおよぼし合っている系の統計力学的な取扱いも厳密に行うことはなかなかむずかしい．この場合 Coulomb 力のポテンシャルは $1/r$ に比例し，遠くまで届く力であることが，ほかの種類の相互作用（たとえば強磁性の場合の磁気モーメントの間の力，あるいは合金の中の原子間の力）とは違っている．しかし，考え方として§9.1 と同じように，**平均的静電ポテンシャル** φ は荷電粒子の分布で定まり，また，**荷電粒子の分布はその平均のポテンシャルで定まる**とすることができよう．これは分子場近似に対応する一つの近似である．

たとえば，古典統計にしたがう荷電粒子系について，空間の一点 $\boldsymbol{r}$ における電荷

密度 ρ は

$$\rho(\boldsymbol{r}) = \sum_i \overline{e_i\, \delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i)} = \sum_s e_s n_{s0} \exp\{- e_s\, \varphi(\boldsymbol{r})/kT\} \tag{9.20}$$

で与えられる．ここに i は粒子の番号．s は粒子の種類，e_s は s 種粒子の電荷，n_{s0} は $\varphi = 0$ における粒子数密度，$n_{s0} \exp\{- e_s\, \varphi(\boldsymbol{r})/kT\}$ は $\boldsymbol{r}$ における粒子数密度，T は温度である．一方，ポテンシャル $\varphi(\boldsymbol{r})$ は Poisson の方程式によって，

$$\Delta\varphi(\boldsymbol{r}) = - 4\pi\, \rho(\boldsymbol{r}) \tag{9.21}$$

で決められる．(9.20)，(9.21) を連立方程式として，適当な境界条件のもとで解けば φ が定まり，したがって荷電粒子の分布も決まり，またそれから系の熱力学的性質も定められる．

§ 9.5　Debye - Hückel の理論

Debye，Hückel はイオン溶液について前節の考え方を適用し，その熱力学的性質を統計力学的に導いた．溶液中のイオンの種類を $i = 1,\ 2,\ \cdots$ とし，それらの平均の粒子数密度を n_i，電荷を

$$e_i = |e| z_i\,,\ \cdots \qquad \left(\sum_i e_i n_i = 0\ :\ \text{電気的中性の条件}\right) \tag{9.22}$$

とする．z_i，… はイオンの価数である．全系の自由エネルギー F は溶媒分子の相互作用，イオンと溶媒との作用によるものを含むが，特にイオンの電気的相互作用による部分 $F_{\rm el}$ を問題とする．

いま，一つ一つのイオンを α，β，… とし，α イオンの電荷を δe_α だけ増すことを仮想する．このとき，この系に加えなければならない仕事は，(1)　δe_α をそのイオンの電荷 e_α からの反発力に逆らって持ち込むための仕事 δw_α（イオンの自己エネルギー* に対応する），(2)　注目する α イオンの周りにある他のイオンと δe_α との相互作用による部分に分けられる．この第 2 の部分を $\psi_\alpha\, \delta e_\alpha$ とおけば，上の $F_{\rm el}$ は

$$\frac{\partial F_{\rm el}}{\partial e_\alpha} = \psi_\alpha \tag{9.23}$$

を与える．

---

*　自己エネルギーというとむずかしく聞こえるが特別なものではない．静電容量 C の物体に電荷 q を与える仕事は $q^2/(2C)$ である．これは電荷 q をもつその物体の自己エネルギーと称せられる．

ψ_α を求めるために，その α イオンに注目してその周りのイオンの分布を調べる．(9.20)，(9.21) の考え方を適用し，その周りの平均ポテンシャルを $\psi(r)$ とおくと，

$$\begin{aligned}\Delta\psi(r) &= -\frac{4\pi}{D}\rho(r)\\ &= -\frac{4\pi}{DV}\sum_\beta e_\beta \exp\left\{-\frac{e_\beta\,\psi(r)}{kT}\right\}\\ &= -\frac{4\pi}{D}\sum_i e_i n_i \exp\left\{-\frac{e_i\,\psi(r)}{kT}\right\}\end{aligned} \tag{9.24}$$

ここに D は溶媒の誘電率，$\sum_\beta$ は α 以外のすべてのイオンについての和，V は全体の体積である．$e\,\psi(r) \ll kT$ として右辺を展開し，ψ の 1 次の項までをとると（0 次の項は中性条件で消える）

$$\Delta\psi(r) = \kappa^2\,\psi(r), \qquad \kappa^2 = \frac{4\pi}{DkT}\sum_i e_i{}^2 n_i \tag{9.25}$$

この解として，$\psi(\infty) = 0$ となるものは $\psi(r) = Ae^{-\kappa r}/r$．

ところで，分子相互の最近接距離を a とすると，$r \leqq a$ には他のイオンも溶媒分子もいないからポテンシャルは e_α/r である．$r = a$ で電気変位が連続であるという条件

$$-D\frac{\partial\psi}{\partial r}\bigg|_{r=a} = \frac{DA}{r^2}e^{-\kappa r}(1+\kappa r)\bigg|_{r=a} = \frac{e_\alpha}{a^2}$$

から定数 A を定めると，(9.25) の解として

$$\psi(r) = \frac{e_\alpha}{Dr}\frac{e^{-\kappa(r-a)}}{1+\kappa a} \tag{9.26}$$

を得る．特に

$$\psi(a) = \frac{e_\alpha}{Da}\frac{1}{1+\kappa a} \tag{9.27}$$

$\psi(a)\,\delta e_\alpha$ は上にいった δw_α と $\psi_\alpha\,\delta e_\alpha$ の和であるが，δw_α は誘電率 D の媒質中にある半径 a，電荷 e_α のイオン（導体）に δe_α を加える仕事，すなわち $(e_\alpha/(Da))\,\delta e_\alpha$ であるから，(9.23) の ψ_α は

$$\psi_\alpha = \psi(a) - \frac{e_\alpha}{Da} = -\frac{e_\alpha}{D}\frac{\kappa}{1+\kappa a} \tag{9.28}$$

で与えられる．

(9.23) により，F_{el} は，

$$F_{\mathrm{el}} = \sum_{\alpha} \int_0^1 \psi_\alpha(\lambda)\, e_\alpha \, d\lambda \tag{9.29}$$

として求められる．ここに $\psi_\alpha(\lambda)$ は(9.28)においてすべての e_α，e_β，… を λe_α，λe_β，… とおいた値である．(9.29) に (9.28) を入れて積分を行えば，

$$F_{\mathrm{el}} = -\sum_i \frac{n_i e_i^2}{D} \kappa \int_0^1 \frac{\lambda^2 \, d\lambda}{1 + \lambda\kappa a} = -\sum_i \frac{n_i e_i^2}{3D} \kappa \, g(\kappa a) \tag{9.30}$$

$$g(x) \equiv \frac{3}{x^3}\left\{\log(1+x) - x + \frac{1}{2}x^2\right\} = 1 - \frac{3}{4}x + \frac{3}{5}x^2 - \cdots$$

$\kappa a \ll 1$ とすれば，(9.30) は**単位体積当り**の自由エネルギー F_{el} として

$$F_{\mathrm{el}} = -\frac{\sum_i n_i e_i^2 \kappa}{3D} = -\frac{1}{3}\left(\frac{\sum n_i e_i^2}{D}\right)^{3/2}\left(\frac{4\pi}{kT}\right)^{1/2} \tag{9.31}$$

を与える．

特に全体で N 個のイオンがあり，$N/2$ 個ずつがそれぞれ z 価の正負のイオンであれば，

$$\frac{F_{\mathrm{el}}}{NkT} = -\frac{2}{3}\pi^{1/2}\left(\frac{N^{1/3} z^2 e^2}{DkT}\right)^{3/2} \tag{9.32}$$

§9.6 粒子系の分布関数

体積 V の空間の中にある N 個の同種粒子から成る系について，座標 $\boldsymbol{r}_1$，…，$\boldsymbol{r}_N$ に関する分布関数（位置分布関数）を $F_N(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \equiv F_N\{N\}$ と記す．これは $\boldsymbol{r}_1$，…，$\boldsymbol{r}_N$ のすべてについて対称であり，かつ

$$\int \cdots \int F_N\{N\} \, d\{N\} = 1 \tag{9.33}$$

のように規格化される．ここに $\{N\}$ は座標 $\boldsymbol{r}_1$，…，$\boldsymbol{r}_N$ の組を表す．

$$F_n(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_n) \equiv F_n\{n\} = \frac{N!}{(N-n)!} \int \cdots \int_V F_N\{N\} \, d\{N-n\} \tag{9.34}$$

$$\left(\equiv \frac{N!}{(N-n)!} \int \cdots \int_V F_N(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N) \, d\boldsymbol{r}_{n+1} \cdots d\boldsymbol{r}_N\right)$$

を $\boldsymbol{n}$ **体分布関数**とよぶ．特に流体（液体や気体）では **1 体分布関数**

$$F_1(\boldsymbol{r}) = N \int \cdots \int F_N\{N\} \, d\{N-1\} \equiv \rho(\boldsymbol{r}) = \mathrm{const.} \equiv \rho_1 \tag{9.35}$$

は一定で，粒子数密度を表す．また，**2 体分布関数**を

$$F_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = N(N-1)\int\cdots\int F_N\{N\}\, d\{N-2\} \equiv \rho_1{}^2\, g(\boldsymbol{r})$$

$$(\boldsymbol{r} = \boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1) \tag{9.36}$$

とおき，$g(\boldsymbol{r})$ を 2 体の**位置相関関数**とよぶ．$g(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}$ は $\boldsymbol{r}=0$ に 1 個の粒子があるとき，$\boldsymbol{r}$ の付近の体積要素 $d\boldsymbol{r}$ に 1 個の粒子が見出されることの確率である．

古典統計にしたがう粒子系について，ポテンシャルエネルギーを $U\{N\}$ とすれば，

$$F_N\{N\} = \frac{\lambda^N}{N!}\exp\left[\frac{F-U\{N\}}{kT}\right] \tag{9.37}$$

$$\left(\lambda = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{3/2}, \qquad F = \text{自由エネルギー}\right)$$

$$\therefore \quad F_n\{n\} = \frac{\lambda^N}{(N-n)!}\int\cdots\int \exp\left[\frac{F-U\{N\}}{kT}\right] d\{N-n\} \tag{9.38}$$

n 個の粒子について対称な関数 $a\{n\}$ を粒子 n 個のすべての組について加えた量 A，すなわち

$$A = \sum_{\{n\}_N} a\{n\} \tag{9.39}$$

（この和の記号は N 個の粒子から n 個を選び出す すべての選び方についての和を意味する）の形をもつ物理量の平均値について

$$\langle A\rangle = \frac{1}{n!}\int\cdots\int a\{n\}\, F_n\{n\}\, d\{n\} \tag{9.40}$$

が成り立つ．

例　　題

【1】 ある強磁性結晶の各原子は大きさ S のスピンをもち，これにともなって磁気モーメント $g\mu_{\mathrm{B}}\boldsymbol{S}$ をもつとする．隣り合うスピン $\boldsymbol{S}_j$，$\boldsymbol{S}_l$（j，l は格子点の位置を示す番号）の間には $-2J\boldsymbol{S}_j\cdot\boldsymbol{S}_l\,(J>0)$ なるいわゆる**交換相互作用**がはたらき，そのためスピンは互いに平行になろうとする（これを強磁性体の **Heisenberg モデル**という）．このモデルにつき，分子場の近似により，高温度における常磁性磁化率 χ と T との関係を求め，さらに Curie 温度 T_C と交換相互作用定数 J，スピンの大きさ S，隣接原子数 z との関係を定めよ．

【解】 一つの原子のスピン $\boldsymbol{S}_0$ に注目し，その隣接原子のスピンを $\boldsymbol{S}_1$，…，$\boldsymbol{S}_z$ とする．仮定により，$\boldsymbol{S}_0$ に作用する力はエネルギーとして

$$U = -2J\boldsymbol{S}_0\cdot\sum_{m=1}^{z}\boldsymbol{S}_m - g\mu_B\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{S}_0 \tag{1}$$

をもつ．ここに $\boldsymbol{H}$ = 外部磁場．分子場近似では，$\boldsymbol{S}_m(m=1,\cdots,z)$ をそれらの平均値 $\bar{\boldsymbol{S}}$ でおきかえ，（1）を

$$U \cong -2zJ\bar{\boldsymbol{S}}\cdot\boldsymbol{S}_0 - g\mu_B\boldsymbol{H}\cdot\boldsymbol{S}_0 = -g\mu_B(\boldsymbol{H}+q\boldsymbol{M})\cdot\boldsymbol{S}_0 \tag{2}$$

とする．ここに q は分子場定数，$\boldsymbol{M}$ は磁化の強さ

$$\boldsymbol{M} = ng\mu_B\bar{\boldsymbol{S}} \tag{3}$$

ただし，n は単位体積中の原子数である．（2）から

$$q = 2zJ/(ng^2\mu_B{}^2) \tag{4}$$

（2）は $\boldsymbol{H}+q\boldsymbol{M} \equiv \boldsymbol{H}_{\text{eff}}$ を原子にはたらく場として考えることを示す．これに対して $\boldsymbol{S}_0$ の平均 $\bar{\boldsymbol{S}}_0$ がすぐに計算できる（第6章問題［9］参照）が，原子は同等であるから $\bar{\boldsymbol{S}}_0 = \bar{\boldsymbol{S}}$ でなければならない．いま，簡単に $g\mu_B H_{\text{eff}} \ll kT$ ($|\boldsymbol{H}_{\text{eff}}| = H_{\text{eff}}$) として H_{eff} の1次までの近似で計算する．$\boldsymbol{H}$ の方向を z とすれば，$\boldsymbol{M}$，$\boldsymbol{H}_{\text{eff}}$ も明らかに z 方向にあるから，z 成分だけをとり，

$$\begin{aligned}M &= ng\mu_B\sum_{m=-S}^{S} m\exp\{\beta g\mu_B m(H+qM)\}\Big/\sum_{m=-S}^{S}\exp\{\beta g\mu_B m(H+qM)\}\\ &= n\beta(g\mu_B)^2(H+qM)\sum_{m=-S}^{S}m^2\Big/(2S+1)+\cdots\\ &= \frac{n(g\mu_B)^2}{kT}\frac{1}{3}S(S+1)(H+qM)+\cdots\end{aligned} \tag{5}$$

ゆえに M は H の1次までの近似では

$$M\left\{1-\frac{2}{3}\frac{zJS(S+1)}{kT}\right\} = \frac{n(g\mu_B)^2}{3kT}S(S+1)H$$

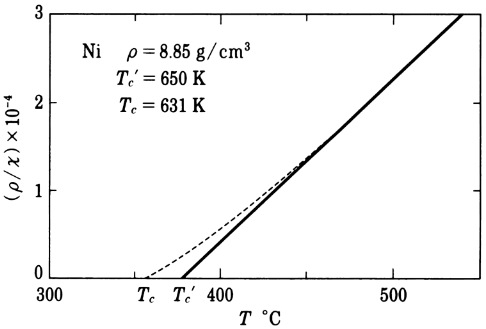
$$\therefore\quad M = \frac{n}{3}\frac{(g\mu_B)^2S(S+1)}{k(T-T_c)}H \equiv \chi H \tag{6}$$

ただし，

$$T_c = \frac{2}{3}\frac{zJS(S+1)}{k} \tag{7}$$

が得られる．（7）の T_c は $\chi\to\infty$ となる温度，すなわち，Curie 温度である．（6）は $T>T_c$ での磁化率 $\chi = n(g\mu_B)^2S(S+1)/\{3k(T-T_c)\}$ を与える．

（注1）（6）を Curie - Weiss の法則という．$1/\chi$ を T に対して描けば9-6図のように直線になるはずである．しかし実際の物質では図の破線のように，T_c の近くで曲がることが多い．T_c よりもず



9-6 図

っと高温度で $1/\chi$ と T との実測曲線に引いた接線が横軸に交わる点を T_c' とおき，T_c' を常磁性 Curie 温度とよぶことがある．これに対して実際に $1/\chi \to 0$ となる点が強磁性 Curie 温度である．T_c と T_c' が実際に一致しないことは分子場の近似が十分正確ではないことを示す．(6) の係数

$$n(g\mu_B)^2\, S(S+1)/(3k) = C \tag{8}$$

を Curie 定数という．(7) は (4) の定義により $T_c = qC$ と書かれる．

(注 2) (5) はもっと一般的には

$$M = ng\mu_B\overline{S_z} = ng\mu_B SB_S\left(\frac{g\mu_B S(H+qM)}{kT}\right) \tag{9}$$

と書かれる (第 6 章 問題 [9] 参照)．(5) は右辺の展開の第 1 項になる．

【2】 2 元合金 AB が，ある臨界温度 T_c 以下で規則格子を作るとする．この規則度 X の関数として自由エネルギーはどんな形をもつか．特に T_c の付近における様子をしらべよ．また，T_c 以下での規則度 X は (9.17) の形の方程式で定まることを示せ (Bragg - Williams の近似を用いよ．原子間の相互作用は隣接原子間のみを考える．また，規則格子 a，b は，a の隣接格子点 z 個のすべては b，b の隣接格子点 z 個のすべては a であるような構造であるとする)．

【解】 隣接原子間の相互作用を AA，AB，BB の組合せにつき，v_{AA}，v_{AB}，v_{BB} とおく．部分格子 a，b を考え，それぞれの格子点の数を [a]，[b]，a の上の A の数を $\begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix}$，a の上の A と b の上の A との隣り合せの対の数を $\begin{bmatrix} \mathrm{A} & \mathrm{A} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix}$ 等と記す．Bragg - Williams の近似では，(9.14) にならって平均値でおきかえ (§ 9.2 の終りの注意参照)

$$\left.\begin{aligned}
\begin{bmatrix} \mathrm{A} & \mathrm{A} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} z \begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{b} \end{bmatrix} \Big/ [\mathrm{b}] = \frac{N}{4}(1+X)\, z\, \frac{N}{4}(1-X) \Big/ \frac{N}{2} = \frac{zN}{8}(1-X^2) \\
\begin{bmatrix} \mathrm{A} & \mathrm{B} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} z \frac{1}{2}(1+X) = \frac{zN}{8}(1+X)^2 \\
\begin{bmatrix} \mathrm{B} & \mathrm{A} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} z \frac{1}{2}(1-X) = \frac{zN}{8}(1-X)^2 \\
\begin{bmatrix} \mathrm{B} & \mathrm{B} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} z \frac{1}{2}(1+X) = \frac{zN}{8}(1-X^2)
\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

とおく．相互作用のエネルギーは近似的に

$$\begin{aligned}
E &= v_{AA}\begin{bmatrix} \mathrm{A} & \mathrm{A} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} + v_{AB}\left\{\begin{bmatrix} \mathrm{A} & \mathrm{B} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \mathrm{B} & \mathrm{A} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix}\right\} + v_{BB}\begin{bmatrix} \mathrm{B} & \mathrm{B} \\ \mathrm{a} & \mathrm{b} \end{bmatrix} \\
&= \frac{zN}{8}\left[v_{AA}(1-X^2) + v_{AB}\{(1+X)^2 + (1-X)^2\} + v_{BB}(1-X^2)\right]
\end{aligned}$$

$$= \frac{zN}{8}(v_{AA} + 2v_{AB} + v_{BB}) + \frac{z}{4}NX^2\left(v_{AB} - \frac{v_{AA} + v_{BB}}{2}\right)$$

$$= E_0 - \frac{z}{4}NX^2 v \tag{2}$$

となる．ただし，$v \equiv \dfrac{v_{AA} + v_{BB}}{2} - v_{AB}$ が正の場合を考える．一方，エントロピーは(9.11)と同様に考えて，

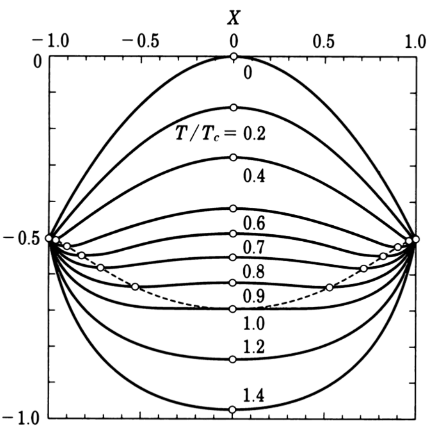
$$S = k\log\left(\frac{[a]!}{\begin{bmatrix}A\\a\end{bmatrix}!\begin{bmatrix}B\\a\end{bmatrix}!}\frac{[b]!}{\begin{bmatrix}A\\b\end{bmatrix}!\begin{bmatrix}B\\b\end{bmatrix}!}\right) = k\log\left[\frac{\frac{N}{2}!}{\frac{N}{4}(1+X)!\,\frac{N}{4}(1-X)!}\right]^2$$

$$= -Nk\left\{\frac{1}{2}(1+X)\log\frac{1}{2}(1+X) + \frac{1}{2}(1-X)\log\frac{1}{2}(1-X)\right\} \tag{3}$$

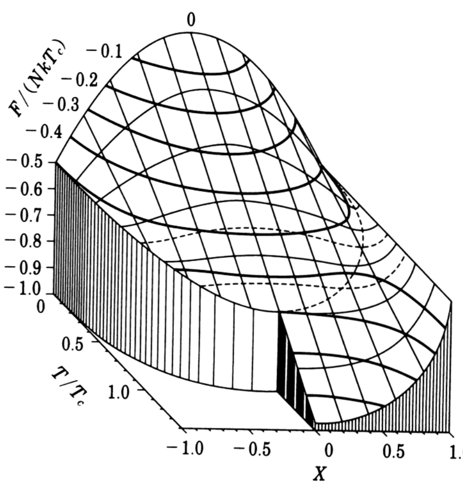
であるから，自由エネルギー F は

$$F(X, T) = E_0 - \frac{z}{4}NX^2 v + NkT\left\{\frac{1}{2}(1+X)\log\left(\frac{1}{2}(1+X)\right) + \frac{1}{2}(1-X)\log\left(\frac{1}{2}(1-X)\right)\right\} \tag{4}$$

エントロピー $S(X)$ は $X = 0$ で最大値 $Nk\log 2$ をとり，$X = \pm 1$ で 0 になる．F を X の関数として描くと 9 - 7 図のようなグラフが得られる（9 - 8 図はそのレリーフ）．特に $X = 0$ の付近を吟味するために，（4）を X について展開し，X^4 までの項をとると，



9 - 7 図　($E_0 = 0$)



9 - 8 図　($E_0 = 0$)

$$F = E_0 - NkT\log 2 - \frac{z}{4}NvX^2 + NkT\left(\frac{X^2}{2} + \frac{X^4}{12} + \cdots\right)$$

$$= E_0 - NkT\log 2 + \frac{N}{2}\left(kT - \frac{z}{2}v\right)X^2 + \frac{1}{12}NkTX^4 + \cdots \qquad (5)$$

ゆえに

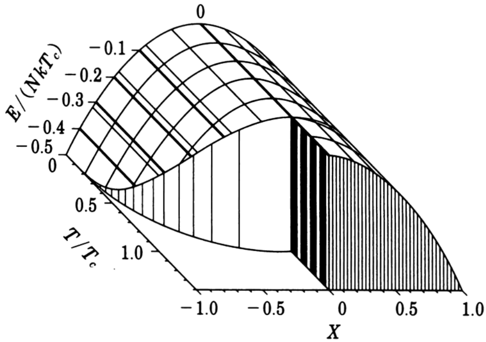
$$T \gtrless T_c \equiv zv/(2k) \qquad (6)$$

にしたがい，X^2 の係数は正，または負となる．つまり $T > T_c$ では F は $X = 0$ で極小であるが，$T < T_c$ では $X = 0$ で極大となり，極小は $X \neq 0$ に二つある．それは

$$\frac{\partial F}{\partial X} = 0$$

$$\therefore \quad \frac{zv}{2kT}X = \frac{1}{2}\log\frac{1+X}{1-X} \qquad (7)$$

で定められる．(9 - 9 図にはエネルギー E のレリーフを示す．)



9 - 9 図　($E_0 = 0$)

【3】 平板コンデンサーの間にイオン溶液があり，両極の間に一定の電位差 V_0 が与えられている．電流は流れないようになっていて，イオンの分布が熱平衡に達した場合，イオンの空間電荷分布はどのようになるか．ただし簡単のため，電位差 V_0 は $eV_0 \ll kT$ を満たすほど小さいとする．(ヒント ： §9.4，9.5 の考え方を用いよ．)

【解】 コンデンサーの中央では正イオン，負イオンの密度は当然等しい．これを $n_+ = n_- = n$ とし，ここでのポテンシャルをゼロとおき，誘電率を D とすると，空間電荷分布を定める方程式 (9.21) は

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{D} \qquad (1)$$

$$\rho(x) = e(n_+ - n_-) = en\left\{\exp\left(-\frac{e\varphi}{kT}\right) - \exp\left(\frac{e\varphi}{kT}\right)\right\} = -2en\sinh\frac{e\varphi}{kT} \qquad (2)$$

である．(2) を (1) に入れると，

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{8\pi en}{D}\sinh\frac{e\varphi}{kT} \qquad (3)$$

$e\varphi \ll kT$ として，右辺の $\sinh(e\varphi/kT)$ を $e\varphi/kT$ とおけば，

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{8\pi e^2 n}{DkT}\varphi \qquad (4)$$

いま，

$$\frac{DkT}{4\pi e^2 n} = l^2 \qquad (5)$$

とおくと，（4）は

$$\varphi'' = 2\varphi/l^2 \tag{6}$$

したがって

$$\varphi = A\sinh(\sqrt{2}x/l) + B\cosh(\sqrt{2}x/l)$$

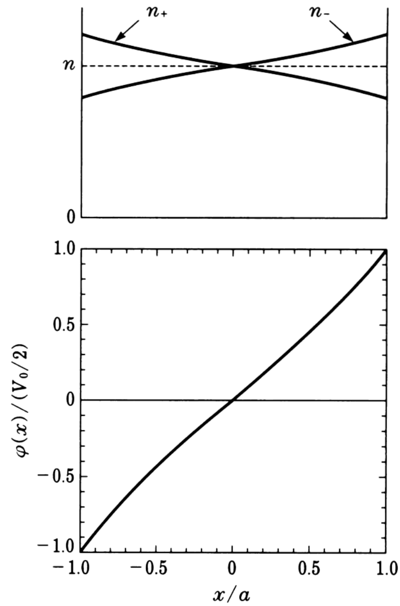
$x=0$ で $\varphi=0$ とおいたから，$B=0$.
$x=\pm a$ で $\varphi=\pm V_0/2$ として，

$$\varphi = \frac{V_0}{2}\sinh\frac{\sqrt{2}x}{l}\Big/\sinh\frac{\sqrt{2}a}{l} \tag{7}$$

電荷分布は（2）から

$$\rho = -2e^2n\varphi/kT = -\frac{e^2nV_0}{kT}\sinh\frac{\sqrt{2}x}{l}\Big/\sinh\frac{\sqrt{2}a}{l} \tag{8}$$

となる．(9 - 10 図)



9 - 10 図

(注) （5）で定義された l はポテンシャルの減衰を規定する長さで，Debye 距離 (Debye length) とよばれる．(9.25)の κ の逆数である．(9.26) から明らかなように，点電荷のポテンシャルのおよぶ範囲はおよそ l の程度である．

【4】 (9.38) で定義した n 体分布関数 F_n は，

$$\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}F_n\{n\} + \frac{1}{kT}\frac{\partial U\{n\}}{\partial \boldsymbol{r}_i}F_n\{n\} + \frac{1}{kT}\int\frac{\partial\phi(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_{n+1})}{\partial \boldsymbol{r}_i}F_{n+1}\{n+1\}\,d\boldsymbol{r}_{n+1} = 0$$

を満たすことを示せ．ただし

$$U\{n\} = \sum_{1\le i<j\le n}\phi(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_j) \qquad (n=2,\cdots,N)$$

【解】

$$D_N\{N\} \equiv \exp[\beta(F - U\{N\})] \tag{1}$$

を $\boldsymbol{r}_i$ について微分すると，

$$\frac{\partial D_N\{N\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \beta\frac{\partial U\{N\}}{\partial \boldsymbol{r}_i}D_N\{N\} = 0 \tag{2}$$

$F_n\{n\}$ の定義：(9.38)，

$$F_n\{n\} = \frac{\lambda^N}{(N-n)!}\int\cdots\int D_N\{N\}\,d\{N-n\}$$

により，（2）に $\lambda^N/(N-n)!$ を掛け，$\boldsymbol{r}_{n+1}$，…，$\boldsymbol{r}_N$ について積分する．（2）の第 2 項について

$$\frac{\partial U\{N\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} = \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} U\{n\} + \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i} \sum_{j=n+1}^{N} \phi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j)$$

とおくことができるから，(2) は

$$\frac{\partial F_n\{n\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \beta \frac{\partial U\{n\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} F_n\{n\} + \beta \sum_{j=n+1}^{N} \int \cdots \int \frac{\partial \phi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j)}{\partial \boldsymbol{r}_i} \frac{\lambda^N}{(N-n)!} D_N\{N\}\, d\boldsymbol{r}_{j+1} \cdots d\boldsymbol{r}_N = 0$$

となる．この最後の項で，$\boldsymbol{r}_k (k = n+1, \cdots, N)$ を除いた積分は $F_{n+1}(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_n, \boldsymbol{r}_k)/(N-n)$ を与える．それが $(N-n)$ 個あるから，$(N-n)$ は分母，分子で消え，

$$\frac{\partial F_n\{n\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} + \beta \frac{\partial U\{n\}}{\partial \boldsymbol{r}_i} F_n\{n\} + \beta \int \frac{\partial \phi(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_{n+1})}{\partial \boldsymbol{r}_i} F_{n+1}\{n+1\}\, d\boldsymbol{r}_{n+1} = 0$$

が得られる．

演 習 問 題

〔A〕

【1】 強磁性体の Ising モデルについて，比熱を分子場近似で計算せよ．特に Curie 温度の近傍および $T \ll T_c$ の低温での様子を吟味せよ．また 0 K と $T > T_c$ でのエントロピーの差 $S(T) - S(0) = \Delta S$ を求めよ．

【2】 強磁性体の Heisenberg モデル（例題［1］参照）について，分子場近似により $T < T_c$ での自発磁化を定める方程式を導き，特に T_c の付近，および $T \to 0$ での様子をしらべよ．

【3】 大きさ S のスピンをもつ原子から成る結晶がある．隣り合うスピンの間の交換相互作用が $2|J|\boldsymbol{S}_j \cdot \boldsymbol{S}_l$ という形をもち，互いに逆向きになる傾向がある（Van Vleck モデル）．この場合，ある臨界温度 T_N 以下で格子は二つの部分格子 a，b に分かれ，おのおのの部分格子の上のスピンは平行にそろい，a と b ではその向きは逆になる（反強磁性）．分子場の近似によって T_N 以上の高温度における常磁性磁化率 χ を求めよ．（ヒント： a 格子に作用する分子場を $-q_2\boldsymbol{M}_a - q_1\boldsymbol{M}_b$，b 格子に作用する分子場を $-q_2\boldsymbol{M}_b - q_1\boldsymbol{M}_a$ と仮定せよ．）

【4】 AB 型 2 元合金の異常比熱を Bragg - Williams の近似で計算せよ．

【5】 AB 型合金で，原子濃度比 $x_A : x_B$ が 1 : 1 から外れている場合，規則度を定める方程式を Bragg - Williams 近似によって導き，転移温度と原子濃度比の関係を求めよ．（ヒント： A の総数 $= N_A <$ B の総数 $= N_B$，$x_A = N_A/(N_A + N_B) < 1/2$ とする．長距離規則度 X を

$$\begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} = \frac{N}{2} x_A (1 + X), \qquad \begin{bmatrix} \mathrm{A} \\ \mathrm{b} \end{bmatrix} = \frac{N}{2} x_A (1 - X),$$

$$\begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{a} \end{bmatrix} = \frac{N}{2}(x_\mathrm{B} - x_\mathrm{A}X), \qquad \begin{bmatrix} \mathrm{B} \\ \mathrm{b} \end{bmatrix} = \frac{N}{2}(x_\mathrm{B} + x_\mathrm{A}X)$$

で定義せよ．ただし $x_\mathrm{B} = 1 - x_\mathrm{A}$，$N = N_\mathrm{A} + N_\mathrm{B}$.）

【6】 2成分溶液の自由エネルギー，各成分の化学ポテンシャルを，Bragg - Williams の近似を用いて求めよ．ただしこの場合，液体を固体と同様に考え，分子は格子点上に配列するものとし，分子間の相互作用として最隣接分子間のものだけを考える．二つの成分が混ざりやすい場合と，混ざりにくい場合とでどのような違いがあるか．

【7】 結晶の各原子の内部状態として r 個の状態が可能であるとし，それを指示する変数を σ とおく．σ'，σ'' の状態にある最隣接原子間の相互作用のエネルギーが，$u(\sigma', \sigma'')$ という形に与えられる場合，この系を取扱う一つの近似法として Bragg - Williams の近似にならい，一つの原子が σ なる状態に見出される確率を $f(\sigma)$ として，相互作用のエネルギー U を

$$U = \frac{N}{2} z \sum_{\sigma'} \sum_{\sigma''} u(\sigma', \sigma'') f(\sigma') f(\sigma'')$$

（z は隣接原子の数），エントロピーを (5.101) にしたがって

$$S = -Nk \sum_{\sigma} f(\sigma) \log f(\sigma)$$

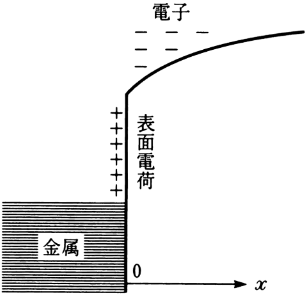
とおき，$F = U - TS$ を最小ならしめるように $f(\sigma)$ を定めるという方法を考えることができる．これによって $f(\sigma)$ を定める方程式を導け．

【8】 前問の方法を Ising モデル（§9.1 参照）に適用せよ．

【9】 金属の表面からは電子が逃れ出て，表面に誘起される正の表面電荷と引合い，右図のように表面付近に空間電荷分布をつくる．金属の外の電子は十分希薄であるとして，この電子の密度分布は

$$n(x) \propto (x_0 + x)^{-2}$$

にしたがうことを示せ．



【10】 強電解質溶液の自由エネルギー F を，その中に含まれるイオンの電荷 e_α，e_β，… の関数とみれば，

$$\frac{\partial}{\partial e_\beta}\frac{\partial F}{\partial e_\alpha} = \frac{\partial}{\partial e_\alpha}\frac{\partial F}{\partial e_\beta}$$

が満たされなければならない．Debye - Hückel の理論において (9.23) で定義され，(9.28) のように得られた $\psi_\alpha = \partial F/\partial e_\alpha$ が上の条件を満たしていることを示せ．

【11】 純粋物質の流体における n 体分布関数を(9.34)のように定義すれば，$F_1(\boldsymbol{r}) = n \equiv$ 粒子数密度 であり，また2粒子間の相互作用の総和，$U = \sum\sum_{i<j} u(\boldsymbol{r}_i - \boldsymbol{r}_j)$ の平均 $\langle U \rangle$ は

$$\langle U\rangle = \frac{N^2}{2V}\int u(\boldsymbol{r})\,g(\boldsymbol{r})\,d\boldsymbol{r}$$

で与えられることを示せ．ただし $g(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)$ は

$$F_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = n^2\,g(\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2)$$

として定義され，二つの粒子の位置の相関を表す関数である．

【12】 2体相互作用（中心力）$\sum\sum_{i<j} u(r_{ij})$ をもっている気体の圧力は古典統計力学の範囲では，一般に

$$p = nkT - \frac{2\pi}{3}\,n^2\int_0^\infty \frac{du(r)}{dr}\,g(r)\,r^3\,dr$$

という形に表されることを示せ．ここに $g(r)$ は前問で定義された2粒子相関関数である．（ヒント：(7.19) の分配関数 Q_N において，すべての座標について $\boldsymbol{r}_i \to \alpha\boldsymbol{r}_i$ という変換を行い，体積 V についての微分を α についての微分として表し，これによって p を与える公式（ビリアル定理）を導き，これを変形せよ．）

〔B〕

【13】 問題［3］に述べた反強磁性体が，部分格子の自発磁化 $\boldsymbol{M}_a$，$\boldsymbol{M}_b$ をもつ臨界温度（Neél 温度）T_N を分子場近似によって定めよ．

【14】 問題［3］，［13］で考えた反強磁性体について，分子場の近似によって $T < T_N$ における磁化率を求めよ．（ヒント： $T < T_N$ での部分格子の磁化を $\boldsymbol{M}_a = -\boldsymbol{M}_b = \boldsymbol{M}'$ とすると，外部磁場 $\boldsymbol{H}$ が $\boldsymbol{M}'$ に垂直な場合（垂直磁化率 $\chi_\perp$ が定義される）と，$\boldsymbol{H}$ が $\boldsymbol{M}'$ に平行な場合（平行磁化率 $\chi_{/\!/}$ が定義される）とで異なることに注意せよ．）

【15】 磁場 H のもとにおかれた Ising スピン系のエネルギーは (9.1) により

$$\mathscr{H} = -\,g\mu_B H\sum_{j=1}^{N}\sigma_j - J\sum\sigma_i\sigma_j$$

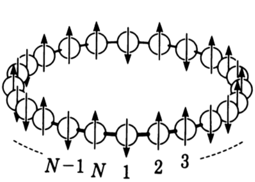
と書かれる．このスピン系の分配関数

$$Z_I = \sum_{\sigma_1=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_N=\pm1}\exp\left(-\mathscr{H}/kT\right)$$

が，H と T の関数として知れたとすれば，それから§9.3に説明された2元合金規則格子について，X と T との関数としての分配関数 Z_A を導くことができる．この対応を示せ．（ヒント： a上のA，b上のBをともに r 原子とおよび＋スピンに，a上のB，b上のAを w 原子とおよび－スピンに対応させよ．Z_I は＋，－の数を不定にした大きな分配関数であることに注意せよ．）

【16】 N 個の Ising スピンが環状に並んでいるとする．この系のエネルギーが

$$\mathscr{H} = -J\sum_{j=1}^{N}\sigma_j\sigma_{j+1}$$

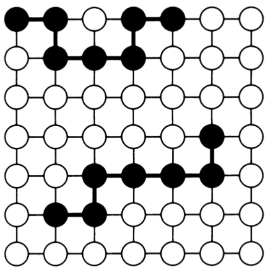


($\sigma_{N+1} \equiv \sigma_1$) で与えられるものとして，この系の自由エネルギーは正確に

$$F = -NkT\log\{2\cosh(J/kT)\}$$

なる形に与えられることを示し，比熱と温度の関係を導け．（ヒント： $\exp(a\sigma_i\sigma_j) = \cosh a + \sigma_i\sigma_j\sinh a$ と書かれることに注意せよ．）

【17】 溶媒 A に鎖状高分子 B を溶かす．B は r 個の構造単位が一列に連ながっていて自由に曲がるものとする．その構造単位は A 分子 1 個と同じ大きさをもっているものとし，右図のような模型を考える．全体で $N = N_1 + rN_2$ (N_1 = 溶媒分子数，N_2 = 溶質分子数) の格子点にこれらの高分子を配置する方法の数 $W(N_1, N_2)$ は近似的に



$$W = \frac{z^{N_2}(z-1)^{N_2(r-2)}}{N_2!\,\sigma^{N_2}}N^{-(r-1)N_2}r^{rN_2}\left\{\frac{(N/r)!}{(N_1/r)!}\right\}^r$$

で与えられることを示せ（**Flory の近似**）．ただし z は隣接格子点の数，σ は対称数であって，高分子の鎖が中心対称のとき 2，そうでないとき 1 という値をとる．またこれから混合のエントロピーが

$$\varDelta S = -k(N_1\log\phi_1 + N_2\log\phi_2)$$

と書かれることを示せ．

$$\phi_1 \equiv \frac{N_1}{N_1 + rN_2}, \qquad \phi_2 \equiv \frac{rN_2}{N_1 + rN_2}$$

は溶媒，溶質の容積分率である．

【18】 固定された正電荷は，密度 n_0e をもって一様に分布し，それに重なって電子が平均粒子数密度 n_0 をもって分布しているとする．この物質の一点（原点）に点電荷 ze をおくと，そのために電子分布は乱される．(**i**) 温度が高く電子ガスは縮退していない場合，(**ii**) 0 K で電子気体が完全に縮退している場合，のおのおのにつき，電子の分布，ポテンシャルの分布を求めよ．(ただし，電子分布を定める方程式は非線形であるから，簡単のためこれを適当に展開して線形近似の範囲で取扱え．)

〔C〕

【19】 問題［15］で考えた対応によって2元合金規則格子の分配関数は，

$$Z(X) = \sum_{(X)} \exp\{\beta \sum_{\langle ij \rangle} \sigma_i \sigma_j\} \equiv W(X) \langle \exp(\beta A) \rangle$$

($\beta \equiv v/(2kT)$) と書かれる．ここに $\sum_{(X)}$ は長距離規則度 X を与えるという条件付きで，各格子点の Ising スピン σ_j の ± 1 の値についての和をとることを意味し，$\langle A \rangle$ は

$$\langle A \rangle = \sum_{(X)} A(\sigma_1, \cdots, \sigma_N) / \sum_{(X)} 1 \equiv \sum_{(X)} A(\sigma_1, \cdots, \sigma_N) / W(X)$$

で定義された平均である．($W(X)$ は X が指定されているときの状態の総数 $\sum_{(X)} 1$ である．) $\langle \exp(\beta A) \rangle$ を β について展開し，その各項につき $\langle A^n \rangle$ を初等的に計算するという方法により，$\log Z(X)$ の β^2 の項までを計算し，それにより，規則格子変態の転移点 T_c を近似的に定めよ．(**Kirkwood の近似**)

【20】 Ising スピン系について分子場の近似を改良するために次のように考える．一つのスピン σ_0 とその周囲の z 個のスピン σ_1, …, σ_z をとり，σ_0 と σ_1，…，σ_z との相互作用 $J\sigma_0 \sum \sigma_j$ を直接考慮の中に入れ，その他の原子からの影響は σ_1，…，σ_z に対する ある分子場 H' として考える．すなわち，$z+1$ 個のスピンのエネルギーは

$$\mathscr{H}_{z+1} = -\mu_0 H \sigma_0 - \mu_0 (H + H') \sum_{j=1}^{z} \sigma_j - J \sum_{j=1}^{z} \sigma_0 \sigma_j$$

であると仮定する．分子場 H' は，σ_0 の平均 $\overline{\sigma_0}$ と，σ_j ($j = 1, \cdots, z$) の平均 $\overline{\sigma_j}$ とが同一であるという条件（つじつまが合う条件）から定める．この近似法によって，Ising スピン系の Curie 温度 T_c を求めよ．(**Bethe の近似**)

【21】 前問の Ising スピン系の Bethe 近似によって，隣接スピン対の平均数 $\overline{N_{++}}$，$\overline{N_{--}}$，$\overline{N_{+-}}$ を求め，これらが

$$\frac{\overline{N_{+-}}^2}{\overline{N_{++}}\ \overline{N_{--}}} = 4e^{-4J/kT}$$

なる関係を満たすことを示せ．

【22】 (9.34) で定義された気体の s 体分布関数 $F_s\{s\} \equiv F_s(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s)$ は

$$\lim_{\text{すべての}|\boldsymbol{r}_{ij}| \to \infty} F_s(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s) = v^{-s}, \qquad v^{-1} \equiv N/V = \text{粒子数密度}$$

を満たす．これを $F_s(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s) = v^{-s} g_s(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s)$ とおき

$$g_s(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_s) = g_s^{(0)} + v^{-1} g_s^{(1)} + v^{-2} g_s^{(2)} + \cdots$$

のように展開すれば，例題［4］に導いた方程式によって原理的にその各項が逐次求められることを示せ．特にこれを問題［12］に与えられた圧力公式に適用し，第2，第3ビリアル係数の表式を導け．

問　題　解　答

【1】 (9.15) にあるように $E = -zNJX^2/2$，したがって比熱は

$$C = -zNJX\frac{dX}{dT} \qquad (1)$$

一方，X は (9.18)，

$$\tanh\left(\frac{T_c}{T}X\right) = X \qquad (2)$$

から定まる．(2) を微分すると，

$$\frac{1}{\cosh^2(T_cX/T)}\left(-\frac{T_c}{T^2}X + \frac{T_c}{T}\frac{dX}{dT}\right) = \frac{dX}{dT}$$

ここで $T_cX/T = x$ とおくと，

$$\frac{dX}{dT} = -\frac{x}{T}\Bigg/\left(\cosh^2 x - \frac{T_c}{T}\right) \qquad (3)$$

(1) は $zJ/k = T_c$ により

$$C = Nkx^2\Bigg/\left(\cosh^2 x - \frac{x}{\tanh x}\right) \qquad (4)$$

一方，

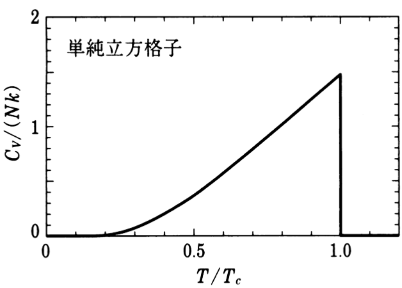
$$T/T_c = \tanh x \,/\, x \qquad (5)$$

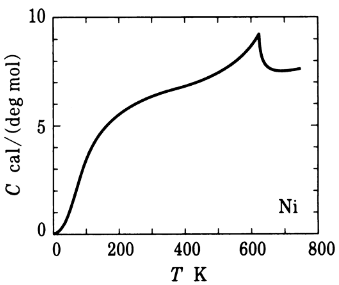
(4) と (5) により x をパラメータとして，C が T/T_c の関数として表される．$x = 0$ が $T = T_c$，$x \to \infty$ が $T \to 0$ に対応する．

特に $T \sim T_c$ の付近では，(2) から直接 tanh の展開式を用い，

$$\frac{1}{3}\left(\frac{T_c}{T}\right)^3 X^2 + \cdots = \frac{T_c}{T} - 1$$

$$\therefore \quad X^2 = 3\left(\frac{T_c}{T} - 1\right) + \cdots = 3\frac{T_c - T}{T_c} + \cdots \qquad (6)$$





が得られる．これを（1）に入れれば，

$$C(T \to T_c - 0) = \frac{3}{2}\frac{zNJ}{T_c} = \frac{3}{2}Nk \qquad (7)$$

$T > T_c$ ではもちろん $X = 0$ であるから，（1）の C は恒等的に 0，したがって比熱は T_c で前頁の左図のように不連続になる．$T \ll T_c$ の低温度では（5）は $x \sim T_c/T$ となり，（4）では $\cosh^2 x \gg x/\tanh x$ であるから，

$$C \cong 4Nkx^2 e^{-2x} = 4Nk\left(\frac{T_c}{T}\right)^2 \exp\left(-\frac{2T_c}{T}\right) \qquad (8)$$

となり，$T \to 0$ とともに急速に 0 に近づく．

エントロピーの差は（2）を用い，$T = 0$ で $X = 1$ であることに注意して，

$$\begin{aligned} S(T) - S(0) &= \int_0^T \frac{C}{T}\,dT = -zNJ\int_{T=0}^{T}\frac{X}{T}\,dX \\ &= z\frac{NJ}{T_c}\int_X^1 \frac{1}{2}\log\left(\frac{1+X}{1-X}\right)dX \\ &= \frac{1}{2}Nk\Big[(1+X)\log(1+X) + (1-X)\log(1-X)\Big]_X^1 \\ &= \frac{1}{2}Nk\{2\log 2 - (1+X)\log(1+X) - (1-X)\log(1-X)\} \\ &= -Nk\left\{\frac{1}{2}(1+X)\log\left(\frac{1}{2}(1+X)\right) + \frac{1}{2}(1-X)\log\left(\frac{1}{2}(1-X)\right)\right\} \end{aligned} \qquad (9)$$

となる．ここの X は（2）によって T の関数である．特に

$$S(T > T_c) - S(0) = Nk\log 2 \qquad (10)$$

これは当然である．

（注 1） $E = -zNJX^2/2$ と（9）の S とから，自由エネルギー F がわかる．これを $F(T, X)$ とし，平衡の X を $(\partial F/\partial X)_T = 0$ によって定めることができる（例題［2］）．

（注 2） ここで考えた異常比熱は，実際には格子振動など，他の自由度による比熱に重なって現れる前頁の右図はニッケルの比熱の実測値を示す．

【2】 例題［1］にならって

$$\boldsymbol{H}_{\text{eff}} = \boldsymbol{H} + q\boldsymbol{M} \qquad (1)$$

とおくと，$\boldsymbol{M} \parallel \boldsymbol{H}_{\text{eff}}$ で，その大きさは例題［1］，（9）で与えられる．自発磁化 M は $H \cong 0$ での値であるから，それは

$$M = ng\mu_B S B_S\left(q\frac{g\mu_B SM}{kT}\right) \qquad (2)$$

で定められる．B_S の展開式（第 6 章 問題［9］の解の［4］）

$$B_S(x) = \frac{S+1}{3S}x - \frac{1}{45}\frac{(S+1)\{(S+1)^2 + S^2\}}{2S^3}x^3 + \cdots \qquad (3)$$

を用いると，（2）は

$$M = \frac{a}{T}M - \frac{b}{T^3}M^3 + \cdots \qquad (4)$$

という形になるから，$M \neq 0$ の解は，$T \lesssim T_c$ では $a = T_c$ とおいて，

$$M^2 \cong \frac{T^3}{b}\left(\frac{a}{T}-1\right) \cong \frac{T_c{}^2}{b}(T_c - T)$$

$$\therefore \quad M \sim A\sqrt{T_c - T}, \qquad A = T_c/\sqrt{b} \tag{5}$$

の形になる．また $T \to 0$ では $x \gg 1$ に対して $B_S(x) \cong 1-(1/S)e^{-x/S}$ であるから，（2）は近似的に

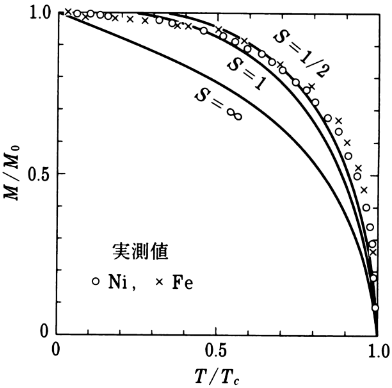
$$M = M_0\left\{1 - \frac{1}{S}\exp\left(-\frac{g\mu_B}{kT}qM_0\right)\right\} \tag{6}$$

を与える．ただし $M_0 = ng\mu_B S$ は0Kでの飽和磁化である．

（注） 右の図に $S=1/2$，$S=1$，$S\to\infty$ の場合の M/M_0 と T/T_c の関係を示す．Ni，Feについての実測値の大体の傾向は $S=1/2$ の曲線に近い．しかし，低温度で（6）の形の式はよく合わず

$$M = M_0\left\{1-\left(\frac{T}{T_0}\right)^{3/2}\right\}$$

が成り立つことが知られている．これはスピン波の理論（第6章問題［19］解の注参照）から導かれるものである．



【3】 例題［1］，問題［2］にならえばよい．部分格子a，bそれぞれの磁化を $\boldsymbol{M}_a$，$\boldsymbol{M}_b$ とすると，

$$\boldsymbol{M}_a = \frac{1}{2}ng\mu_B\boldsymbol{S}_a, \qquad \boldsymbol{M}_b = \frac{1}{2}ng\mu_B\boldsymbol{S}_b \tag{1}$$

（n は単位体積中の原子数）．a，bそれぞれの格子点にはたらく場は

$$\boldsymbol{H}_a' = \boldsymbol{H} - q_2\boldsymbol{M}_a - q_1\boldsymbol{M}_b, \qquad \boldsymbol{H}_b' = \boldsymbol{H} - q_2\boldsymbol{M}_b - q_1\boldsymbol{M}_a \tag{2}$$

とおかれる．a，bそれぞれの磁化は，例題［1］の解の（5）と同様，

$$\boldsymbol{M}_a = \frac{n}{2}g\mu_B\boldsymbol{S}_a = \frac{n}{2}\frac{(g\mu_B)^2}{3kT}S(S+1)\boldsymbol{H}_a' = \frac{C}{2T}(\boldsymbol{H} - q_2\boldsymbol{M}_a - q_1\boldsymbol{M}_b) \tag{3}$$

$$\boldsymbol{M}_b = \frac{n}{2}g\mu_B\boldsymbol{S}_b = \frac{n}{2}\frac{(g\mu_B)^2}{3kT}S(S+1)\boldsymbol{H}_b' = \frac{C}{2T}(\boldsymbol{H} - q_1\boldsymbol{M}_a - q_2\boldsymbol{M}_b) \tag{4}$$

となる．ここに

$$C = n(g\mu_B)^2S(S+1)/(3k)$$

磁化 $\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_a + \boldsymbol{M}_b$ は，（3），（4）から

$$\boldsymbol{M} = \frac{C}{T}\boldsymbol{H} - \frac{C}{2T}(q_1+q_2)(\boldsymbol{M}_a + \boldsymbol{M}_b) = \frac{C}{T}\boldsymbol{H} - \frac{C}{2T}(q_1+q_2)\boldsymbol{M}$$

$$\therefore \quad \boldsymbol{M} = \frac{C}{T+\theta}\boldsymbol{H}, \qquad \text{ただし} \quad \theta = \frac{1}{2}(q_1+q_2)C \tag{5}$$

であることがわかる．q_1，q_2 は

$$q_1 = 2z_1|J_1|\Big/\left(\frac{n}{2}g^2\mu_B{}^2\right), \qquad q_2 = 2z_2|J_2|\Big/\left(\frac{n}{2}g^2\mu_B{}^2\right)$$

z_1，J_1 はそれぞれ一つの格子点に対する他の格子上の隣接原子の数と交換相互作用，z_2，J_2 は同種格子上の隣接原子数と交換相互作用である．

（注）（５）を Curie - Weiss の法則（例題［１］の解の（６））と比較せよ．反強磁性体では，スピンが逆向きになりたがるから，磁化率は Curie の法則 C/T よりも小さくなる．

【４】 例題［２］および問題［１］の解にならえばよい．例題［２］の解の（２），（７）から

$$C = \frac{dE}{dT} = -\frac{z}{2}NvX\frac{dX}{dT} \tag{1}$$

$$\frac{zv}{2kT}X = \frac{1}{2}\log\frac{1+X}{1-X} \tag{2}$$

（２）は $zv/(2k) = T_c$ とおくと，

$$\frac{T_c}{T}X = \frac{1}{2}\log\frac{1+X}{1-X}, \qquad \therefore\ \tanh\left(\frac{T_c}{T}X\right) = X \tag{3}$$

問題［１］の解の（１），（２）で $J = v/2$ とおけば（１），（３）に一致する．したがって比熱は 431 頁の図のようになる．T_c での転移は比熱が不連続であるから第２種である．

【５】 ヒントのように定義すると，$X = 0$ が不規則状態，$X = \pm 1$ が規則状態を表す．例題［２］にならってやればよい．エネルギーはその解の（２）と同様にして

$$\begin{aligned} E &= v_{AA}\begin{bmatrix} A & A \\ a & b \end{bmatrix} + v_{AB}\left\{\begin{bmatrix} A & B \\ a & b \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} B & A \\ a & b \end{bmatrix}\right\} + v_{BB}\begin{bmatrix} B & B \\ a & b \end{bmatrix} \\ &= v_{AA}\frac{zN}{2}x_A{}^2(1-X^2) + v_{AB}\frac{zN}{2}\{x_A(1+X)(x_B+x_AX) + x_A(1-X)(x_B-x_AX)\} \\ &\qquad + v_{BB}\frac{zN}{2}(x_B{}^2 - x_A{}^2X^2) \\ &= \frac{z}{2}N(v_{AA}x_A{}^2 + 2v_{AB}x_Ax_B + v_{BB}x_B{}^2) - zNx_A{}^2vX^2 \end{aligned} \tag{1}$$

となる．一方，エントロピーは

$$\begin{aligned} S &= k\log\left(\frac{[a]!}{\begin{bmatrix} A \\ a \end{bmatrix}!\begin{bmatrix} B \\ a \end{bmatrix}!}\frac{[b]!}{\begin{bmatrix} A \\ b \end{bmatrix}!\begin{bmatrix} B \\ b \end{bmatrix}!}\right) \\ &= k\log\left\{\frac{\left[\frac{N}{2}\right]!}{\left[\frac{N}{2}x_A(1+X)\right]!\left[\frac{N}{2}(x_B-x_AX)\right]!}\frac{\left[\frac{N}{2}\right]!}{\left[\frac{N}{2}x_A(1-X)\right]!\left[\frac{N}{2}(x_B+x_AX)\right]!}\right\} \\ &\cong -\frac{N}{2}k\,[x_A(1+X)\log\{x_A(1+X)\} + (x_B-x_AX)\log(x_B-x_AX) \\ &\qquad + x_A(1-X)\log\{x_A(1-X)\} + (x_B+x_AX)\log(x_B+x_AX)] \end{aligned} \tag{2}$$

Xを $\partial(E-TS)/\partial X = 0$ から定めると，X を定める方程式は

$$\frac{zx_Av}{kT}X = \frac{1}{4}\log\left(\frac{1+X}{1-X}\cdot\frac{x_B+x_AX}{x_B-x_AX}\right) \tag{3}$$

これを書き直すと，

$$\frac{X}{x_B + x_A X^2} = \tanh\left(\frac{2zx_A v}{kT} X\right) \equiv \tanh\left(\frac{4x_A T_c{}^0}{T} X\right) \quad (4)$$

が得られる．$X \sim 0$ とすれば（4）の方程式は

$$X\left(\frac{4x_A T_c{}^0}{T} - \frac{1}{x_B}\right) - X^3\left\{-\frac{x_A}{x_B{}^2} + \frac{1}{3}\left(\frac{4x_A T_c{}^0}{T}\right)^3\right\} + \cdots = 0 \quad (5)$$

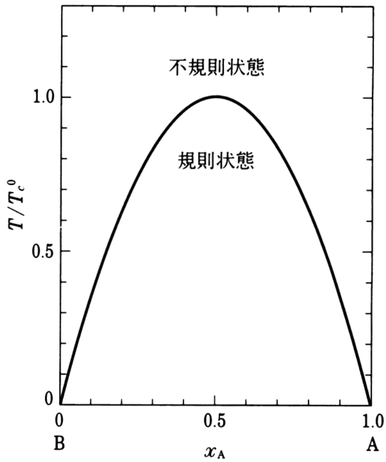
と書かれる．ここに $T_c{}^0 = zv/(2k)$ は $x_A = x_B = 1/2$ の場合の転移点である．（5）の第1項の係数が，負から正に変る温度が転移点であるから，

$$T_c = 4x_A x_B T_c{}^0 = 4x_A\ (1 - x_A) T_c{}^0$$

これは右図の実線のように $x_A = 1/2$ で最高である．

（注） 右図は規則不規則変態についての相図である．（5）の第2項の係数は $T < T_c$ で

$$\frac{1}{3}\left(\frac{4x_A T_c{}^0}{T}\right)^3 - \frac{x_A}{x_B{}^2}$$
$$> \frac{1}{3}\left(\frac{4x_A T_c{}^0}{T_c}\right)^3 - \frac{x_A}{x_B{}^2}$$
$$= \frac{1}{3}\frac{1}{x_B{}^3} - \frac{x_A}{x_B{}^2}$$
$$= (1 - 3x_A x_B)/(3x_B{}^3) > \frac{1}{4}\Big/(3x_B{}^3) > 0$$



であるから，確かに $T < T_c$ で $X \neq 0$ の解がある．

【6】 一つの格子点の最隣接点の数を z，成分A，Bのおのおのの数を N_A，N_B とすれば，全体のエネルギーは仮定により

$$E = v_{AA}N_{AA} + v_{AB}N_{AB} + v_{BB}N_{BB} \quad (1)$$

ここに N_{AA} 等は隣り合うAA分子対の数，v_{AA} 等はその相互作用のエネルギーである．Bragg - Williams の近似では（9.14）と同様

$$N_{AA} = \frac{1}{2}zN_A \times \frac{N_A}{N_A + N_B}, \qquad N_{BB} = \frac{1}{2}zN_B \times \frac{N_B}{N_A + N_B}, \qquad N_{AB} = zN_A \times \frac{N_B}{N_A + N_B}$$

と仮定されるから，（1）は

$$E = \frac{z}{2}\frac{1}{N_A + N_B}(v_{AA}N_A{}^2 + 2v_{AB}N_A N_B + v_{BB}N_B{}^2) \quad (2)$$

となる．A，Bがそれぞれ純粋に存在するときのエネルギーを

$$E_0 = \frac{z}{2}v_{AA}N_A + \frac{z}{2}v_{BB}N_B \quad (3)$$

とおくと，

$$E = E_0 - zv\frac{N_A N_B}{N_A + N_B}, \qquad v = \frac{1}{2}(v_{AA} + v_{BB}) - v_{AB} \quad (4)$$

となる．エントロピーは（9.11）と同様，この近似では

$$S = k \log \frac{(N_A + N_B)!}{N_A! N_B!} = -k \left(N_A \log \frac{N_A}{N_A + N_B} + N_B \log \frac{N_B}{N_A + N_B} \right) \qquad (5)$$

となるから，自由エネルギーは

$$F = E_0 - Nzvx_Ax_B + NkT(x_A \log x_A + x_B \log x_B) \qquad (6)$$

$(N = N_A + N_B)$ で与えられる．(これは(4.37)で定義された正則溶液の一つの場合であって，特に第4章 例題［7］で取扱われたものに等しい．そこでは F の代りに G，E の代りに H としてある．ここでは体積の変化を考えないので F，E としたわけである．)

化学ポテンシャル μ_A，μ_B は第4章 例題［7］と同様にして

$$\left.\begin{aligned} \mu_A &= \frac{\partial F}{\partial N_A} = \frac{z}{2} v_{AA} - zvx_B^2 + kT \log x_A \\ \mu_B &= \frac{\partial F}{\partial N_B} = \frac{z}{2} v_{BB} - zvx_A^2 + kT \log x_B \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

$v > 0$ （異種分子が近づきやすい）の場合は混合によりエネルギーが減少する．さらに混合によるエントロピー増加は混合状態を安定化するから，この場合 A，B はあらゆる温度範囲でよく混ざりあう．

$v < 0$ (同種分子の親和が強い) の場合は混合によってエネルギーは増す．混合状態を安定化するのは混合によるエントロピー増加であるが，その影響は温度が低いと小さい．ゆえに与えられた濃度の溶液は，ある限界温度以上でのみ安定で，それ以下では2相分離が起こる．

（6）で，

$$x_A = \frac{1}{2}(1 + x), \qquad x_B = \frac{1}{2}(1 - x) \qquad (8)$$

とおくと，

$$F = E_0 - \frac{N}{4} zv(1 - x^2) + NkT \left\{ \frac{1}{2}(1 + x) \log \left[\frac{1}{2}(1 + x) \right] + \frac{1}{2}(1 - x) \log \left[\frac{1}{2}(1 - x) \right] \right\} \qquad (9)$$

これは例題［2］の解の（4）と全く同じ形である．与えられた T に対して F を x の関数として描くと，$v < 0$ では 9－7 図と同様のグラフが得られる．

$$T < T_c \equiv z|v|/(2k) \qquad (10)$$

では $x = \pm x'$ において二つの極小があるが，それに対応する (x_A', x_B')，(x_A'', x_B'') が分離した2相の濃度を与える．$T > T_c$ ではすべての濃度にわたって混ざり合う．x' と T との関係は（9）の極小条件から与えられるが，それはもちろん，例題［2］の解の（7）と同じである．

(注 1)　この2相分離の問題は第4章 例題［7］で取扱ったもので，相図は 4－13 図に与えられている．

(注 2)　$v > 0$ の混ざりやすい場合，混合結晶では例題［2］で扱ったような規則格子ができる可能性がある．

(注 3)　液体を結晶格子のように考えるのはおかしい，とも思える．確かにそうであるが，

混合の影響だけを取り出して考える場合には，それもそう悪くはないようである．

【7】 簡単のため，$u(\sigma',\sigma'')$ は σ'，σ'' について対称的であり，各原子は同等であるとする．f を δf だけ変えたときの変分 δF を計算すれば，

$$\begin{aligned}\delta F &= \delta U - T\,\delta S\\ &= \frac{N}{2} z \sum_{\sigma'}\sum_{\sigma''} u(\sigma',\sigma'')\{f(\sigma')\,\delta f(\sigma'') + f(\sigma'')\,\delta f(\sigma')\}\\ &\qquad + NkT\sum_{\sigma}\delta f(\sigma)\log f(\sigma) + NkT\sum_{\sigma}\delta f(\sigma)\\ &= Nz\sum_{\sigma'}\sum_{\sigma''} u(\sigma',\sigma'')\,f(\sigma'')\,\delta f(\sigma') + NkT\sum_{\sigma'}\log f(\sigma')\,\delta f(\sigma') \qquad (1)\end{aligned}$$

ここで u の対称性と f の規格化条件

$$\sum_{\sigma}\delta f = 0 \qquad (2)$$

を用いた．（2）から，未定定数 A を用い，

$$\delta F + A\sum_{\sigma'}\delta f(\sigma') = 0 \qquad (3)$$

が変分条件となる．（1）を用い，

$$z\sum_{\sigma''} u(\sigma',\sigma'')\,f(\sigma'') + kT\log f(\sigma') + \alpha = 0 \qquad (\alpha = A/N)$$

$$\therefore\quad f(\sigma') = C\exp\left[-\frac{z}{kT}\sum_{\sigma''} u(\sigma',\sigma'')\,f(\sigma'')\right] \qquad (4)$$

が変分方程式として得られる．ここに C は規格化因子である．（4）が求める方程式である．u の対称性の仮定は容易に除かれる．一つの原子を中心に考えて，その番号を 0 とし，その周囲の原子を l という番号で表す．一般に相互作用 u は，$u_{0l}(\sigma_0,\sigma_l)$ というように隣り合せの向きによって異なっているから，U は

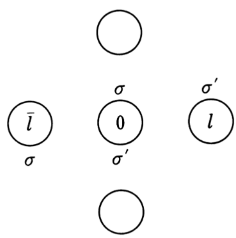
$$U = \frac{N}{2}\sum_{l=1}^{z}\sum_{\sigma_0}\sum_{\sigma_l} u_{0l}(\sigma_0,\sigma_l)\,f(\sigma_0)\,f(\sigma_l)$$

と書くべきである．この変分をとると

$$\delta U = \frac{N}{2}\sum_{l=1}^{z}\sum_{\sigma_0}\sum_{\sigma_l} u_{0l}(\sigma_0,\sigma_l)\,\{f(\sigma_l)\,\delta f(\sigma_0) + f(\sigma_0)\,\delta f(\sigma_l)\} \qquad (5)$$

結晶が同等な原子から成っている場合，中心 0 について l に対称的な位置があるから，それを $\bar{l}$ とすると，$u_{0l}(\sigma,\sigma') = u_{0\bar{l}}(\sigma',\sigma)$ が成り立つ．ゆえに（5）は

$$\begin{aligned}\delta U &= \frac{N}{2}\left\{\sum_{l=1}^{z}\sum_{\sigma}\sum_{\sigma'} u_{0l}(\sigma,\sigma')\,f(\sigma')\,\delta f(\sigma) + \sum_{l=1}^{z}\sum_{\sigma}\sum_{\sigma'} u_{0l}(\sigma',\sigma)\,f(\sigma')\,\delta f(\sigma)\right\}\\ &= \frac{N}{2}\left[\sum_{l=1}^{z}\sum_{\sigma}\sum_{\sigma'}\{u_{0l}(\sigma,\sigma')\,f(\sigma') + u_{0l}(\sigma,\sigma')\,f(\sigma')\}\,\delta f(\sigma)\right]\\ &= N\sum_{l=1}^{z} u_{0l}(\sigma,\sigma')\,f(\sigma')\,\delta f(\sigma)\end{aligned}$$



と書き直される（l についての和と $\bar{l}$ についての和とは同じことである）．したがって（4）はもっと一般の形として

$$f(\sigma) = C\exp\left[-\frac{1}{kT}\sum_{l=1}^{z} u_{0l}(\sigma,\sigma')\,f(\sigma')\right] \qquad (6)$$

という方程式になる．

（注） この方法は各原子（分子）の状態が連続的である場

合にも容易に適用できる．その場合，状態についての和はすべて積分になるだけである．ある種の分子性結晶では，ある臨界温度以上で分子が回転運動をはじめ，そのために規則不規則転移と同様，比熱の異常などが認められるものがある．これを**回転変態**という．

【8】 Ising 模型では σ は ± 1 をとる変数として，

$$u(\sigma, \sigma') = -J\sigma\sigma' \tag{1}$$

と書かれる．σ の任意の関数 $f(\sigma)$ は $f(1)$，$f(-1)$ の二つの値しかもたないから，これを

$$f(\sigma) = \frac{1}{2}\{f(1) + f(-1)\} + \sigma\frac{1}{2}\{f(1) - f(-1)\} \equiv a + b\sigma$$

とおくことができる．ゆえに前問の解の（4）の方程式で，求める確率 $f(\sigma)$ を

$$f(\sigma) = \frac{1}{2}(1 + X\sigma) \tag{2}$$

とおくと，この方程式は

$$\frac{1}{2}(1 + X\sigma) = C\exp\left[\frac{zJ}{2kT}\sum_{\sigma'}\sigma\sigma'(1 + X\sigma')\right]$$

$$= C\exp\left(\frac{zJ\sigma}{kT}X\right) \tag{3}$$

となる．ここに $\sum_{\sigma'}\sigma' = 0$，$\sum_{\sigma'}(\sigma')^2 = \sum 1 = 2$ を用いた．（3）から

$$\sum_{\sigma}\frac{1}{2}(1 + X\sigma) = 1 = C(e^{zJX/kT} + e^{-zJX/kT})$$

$$\sum_{\sigma}\frac{\sigma}{2}(1 + X\sigma) = X = C(e^{zJX/kT} - e^{-zJX/kT})$$

$$\therefore \quad X = \tanh(zJX/kT)$$

これは (9.9) と同じである．

【9】 金属表面を $x = 0$ とし，静電ポテンシャルを $\varphi(x)$ とおく．金属の外の電子ガスは十分希薄で古典的に取扱ってよいとすれば，x におけるその密度は

$$n(x) = n_0\exp\{e\,\varphi(x)/kT\} = n_0\exp(-V/kT) \tag{1}$$

ここで $x = 0$ でのポテンシャルを 0 とした．電子に対するポテンシャルエネルギーは $V(x) = -e\,\varphi(x)$．$V(x)$ は $x = 0$ から $x \to \infty$ に向って増加する．$n(\infty) = 0$ であるから $V(\infty) = \infty$，また $x \to \infty$ では電場 $-\varphi'(x)$ は 0 になるはずであるから $V'(\infty) = 0$．(9.21) の方程式

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = 4\pi e\,n(x) = 4\pi e n_0\exp\left\{\frac{e\,\varphi(x)}{kT}\right\}$$

は

$$V'' = -4\pi e^2 n_0 e^{-V/kT} \tag{2}$$

と書かれるが，これに V' を乗じて上の条件を考えて積分すると

$$\frac{1}{2}(V')^2 = 4\pi n_0 e^2 kT e^{-V/kT}$$

これから

$$V' = (8\pi n_0 e^2 kT)^{1/2} e^{-V/(2kT)}$$

これを積分して

$$e^{V/2kT} = \left(\frac{2\pi n_0 e^2}{kT}\right)^{1/2}(x + x_0) \tag{3}$$

積分定数 x_0 を定めるために $x = 0$ とおくと，$V(0) = 0$ としているから，

$$x_0 = \left(\frac{kT}{2\pi n_0 e^2}\right)^{1/2} \tag{4}$$

したがって（3）は

$$e^{V/2kT} = \frac{x}{x_0} + 1, \qquad \therefore \quad V = 2kT \log\frac{x + x_0}{x_0} \tag{5}$$

これを（1）に入れると，

$$n(x) = n_0\left(\frac{x_0}{x + x_0}\right)^2 \tag{6}$$

この x_0 は Debye length（例題［3］の注 参照）に相当する．

【10】 (9.28) から，

$$\frac{\partial\psi_\alpha}{\partial e_\beta} = -\frac{e_\alpha}{D}\frac{d}{d\kappa}\left(\frac{\kappa}{1 + \kappa a}\right)\cdot\frac{\partial\kappa}{\partial e_\beta} \tag{1}$$

(9.25) の定義は，

$$\kappa^2 = \frac{4\pi}{DkTV}\sum_\gamma e_\gamma{}^2$$

にほかならないから，

$$\frac{\partial\kappa}{\partial e_\beta} = \frac{1}{2\kappa}\frac{\partial\kappa^2}{\partial e_\beta} = \frac{4\pi e_\beta}{\kappa DkTV}$$

したがって，（1）は e_α，e_β について対称，すなわち $\partial\psi_\alpha/\partial\psi_\beta = \partial\psi_\beta/\partial e_\alpha$ を満たす．

（注） この条件が満たされているから，(9.29) のように積分して F_{el} を求めることができる．これが満たされないような近似はよくないといえる．

【11】 位置 $\boldsymbol{r}$ における粒子数分布密度 n は

$$n(\boldsymbol{r}) = \sum_{i=1}^{N}\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i)$$

の平均であるから，分布関数 $F_N\{N\}$ が座標 $\boldsymbol{r}_1$，…，$\boldsymbol{r}_N$ について対称であることに注意して

$$\begin{aligned} n = \langle n(\boldsymbol{r})\rangle &= \int\cdots\int\sum_{i=1}^{N}\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_i)\, F_N\{N\}\, d\{N\} \\ &= N\int\cdots\int\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1)\, F_N\{N\}\, d\{N\} \\ &= N\int\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1)\, d\boldsymbol{r}_1\int\cdots\int F_N\{N\}\, d\boldsymbol{r}_2\cdots d\boldsymbol{r}_N \\ &= \int\delta(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{r}_1)\, d\boldsymbol{r}_1\, F_1(\boldsymbol{r}_1) \\ &= F_1(\boldsymbol{r}) \end{aligned} \tag{1}$$

が得られる．流体では n は $\boldsymbol{r}$ によらず一定，したがって $F_1(\boldsymbol{r})$ は $\boldsymbol{r}$ によらない．

相互作用 $U = \sum\sum_{i<j} u(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j)$ の平均も同様である．この和は $\binom{N}{2}$ 個の同じ形の項を含むから，

$$\langle U\rangle = \int\cdots\int \sum_{i<j}\sum u(\boldsymbol{r}_i, \boldsymbol{r}_j)\, F_N\{N\}\, d\{N\}$$
$$= \binom{N}{2} \iint u(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2 \int\cdots\int F_N\{N\}\, d\boldsymbol{r}_3 \cdots d\boldsymbol{r}_N$$
$$= \frac{1}{2} \iint u(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2\, F_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) \qquad (2)$$

特に $u(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$ の代りに $\delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_1)\,\delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_2)$ を入れると

$$\langle \nu\nu' \rangle \equiv \langle \sum_i \sum_j \delta(\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}_i) dv \times \delta(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}_j)\, dv' \rangle = F_2(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')\, dv\, dv' \qquad (3)$$

は $\boldsymbol{r}$，$\boldsymbol{r}'$ 付近の体積要素 dv，dv' に同時に存在する粒子の数 ν，ν' の積 $\nu\nu'$ の平均で，

$$F_2(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')\, dv' / F_1(\boldsymbol{r}) = F_2(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}')\, dv'/n$$

は $\boldsymbol{r}$ に 1 個の粒子があるとき，dv' の中に見出される粒子数 ν' の期待値である．$|\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}|$ が十分大きいとき，流体ではこの ν' は $n\, dv'$ に近づくから，

$$\lim_{|\boldsymbol{r}-\boldsymbol{r}'|\to\infty} F_2(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = n^2$$

ゆえに

$$F_2(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{r}') = n^2\, g(\boldsymbol{r}'-\boldsymbol{r}) \qquad (4)$$

によって粒子の相関を表す関数 g が定義される．$\lim_{|\boldsymbol{r}|\to\infty} g(\boldsymbol{r}) = 1$．（2）は

$$U = \frac{1}{2} \int d\boldsymbol{r}_1\, n^2 \int u(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)\, g(\boldsymbol{r}_2-\boldsymbol{r}_1)\, d\boldsymbol{r}_2$$
$$= \frac{1}{2} Vn^2 \int u(\boldsymbol{r})\, g(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} = \frac{N^2}{2V} \int u(\boldsymbol{r})\, g(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} \qquad (5)$$

【12】 ヒントにあるような変数の変換を行えば，

$$Q_N = \frac{1}{N!} \int\cdots\int_V \exp\left\{-\frac{1}{kT} U(\boldsymbol{r}_1, \cdots, \boldsymbol{r}_N)\right\} d\boldsymbol{r}_1 \cdots d\boldsymbol{r}_N$$
$$= \frac{\alpha^{3N}}{N!} \int\cdots\int_{V'} \exp\left\{-\frac{1}{kT} U(\alpha\boldsymbol{r}_1', \cdots, \alpha\boldsymbol{r}_N')\right\} d\boldsymbol{r}_1' \cdots d\boldsymbol{r}_N' \qquad (1)$$

$V = \alpha^3 V'$ であるから，

$$\frac{\partial Q_N}{\partial V} = \left(\frac{\partial Q_N}{\partial \alpha} \Big/ \frac{dV}{d\alpha}\right)_{\alpha=1} = \left[\frac{\partial Q_N}{\partial \alpha} \Big/ \frac{3V}{\alpha}\right]_{\alpha=1} = \frac{1}{3V}\left[\frac{\partial Q_N}{\partial \alpha}\right]_{\alpha=1} \qquad (2)$$

という関係が成り立つ．$U = \sum_{i<j} u(r_{ij})$ を用い，

$$\frac{\partial Q_N}{\partial V} = \frac{N}{V} Q_N - \frac{1}{3N!\,V} \int\cdots\int \frac{1}{kT} \sum_{i=1}^{N} \frac{\partial U}{\partial \boldsymbol{r}_i} \cdot \boldsymbol{r}_i \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\boldsymbol{r}_1 \cdots d\boldsymbol{r}_N$$
$$= \frac{N}{V} Q_N - \frac{1}{3kTN!\,V} \int\cdots\int \sum_{i<j}\sum r_{ij} \frac{du}{dr_{ij}} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\boldsymbol{r}_1 \cdots d\boldsymbol{r}_N \quad (3)$$

が得られる．規格化された分布関数 (9.37) は

$$F_N\{N\} = \frac{1}{Q_N N!} \exp\left(-\frac{1}{kT} U\right)$$

と書かれること：(9.34) に注意すれば，（3）は

$$p = kT \frac{\partial \log Q_N}{\partial V} = nkT - \frac{1}{3V} \int\cdots\int \sum_{i<j}\sum r_{ij} \frac{du}{dr_{ij}} F_N\{N\}\, d\{N\}$$

$$= nkT - \frac{1}{6V}\iint d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2\, r_{12}\frac{du}{dr_{12}}F_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)$$
$$= nkT - \frac{N^2}{6V^3}\iint d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2\, r_{12}\frac{du}{dr_{12}}g(\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1)$$
$$= nkT - \frac{n^2}{6}\int r\frac{du}{dr}g(r)\, d\boldsymbol{r}$$
$$= nkT - \frac{2\pi}{3}n^2\int_0^\infty \frac{du}{dr}g(r)\, r^3\, dr$$

[13] 問題［3］の解のように分子場を仮定し，問題［2］の解（2）のように部分格子磁化を定める．すなわち，磁化ベクトルの方向は

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{M}_a /\!/ \boldsymbol{H}_a' = \boldsymbol{H} - q_2\boldsymbol{M}_a - q_1\boldsymbol{M}_b \\ \boldsymbol{M}_b /\!/ \boldsymbol{H}_b' = \boldsymbol{H} - q_2\boldsymbol{M}_b - q_1\boldsymbol{M}_a \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

で，大きさは

$$M_a = \frac{n}{2}g\mu_B SB_S\left(\frac{g\mu_B SH_a'}{kT}\right), \qquad M_b = \frac{n}{2}g\mu_B SB_S\left(\frac{g\mu_B SH_b'}{kT}\right) \tag{2}$$

で定まる．$\boldsymbol{H}=0$ とすれば $\boldsymbol{M}_a$ と $\boldsymbol{M}_b$ は反平行で，M_a，M_b は

$$\left.\begin{aligned} M_a = -\frac{n}{2}g\mu_B SB_S\left(\frac{g\mu_B S}{kT}(q_2M_a + q_1M_b)\right) \\ M_b = -\frac{n}{2}g\mu_B SB_S\left(\frac{g\mu_B S}{kT}(q_1M_a + q_2M_b)\right) \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

で定められる．M_a，M_b が小さいとして右辺を展開すれば，$B_S(x)$ の展開式（第6章問題［9］の解の（4））を用い，第9章問題［2］の解の（4），問題［3］の解の（3）と同様，

$$\left.\begin{aligned} M_a = -\frac{C}{2T}(q_2M_a + q_1M_b) + \gamma(q_2M_a + q_1M_b)^3 + \cdots \\ M_b = -\frac{C}{2T}(q_1M_a + q_2M_b) + \gamma(q_1M_a + q_2M_b)^3 + \cdots \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

となる．γ はある正の定数である．$M_a = -M_b = M'$ とおくと，（4）は

$$M'\left\{1 - \frac{C}{2T}(q_1 - q_2)\right\} = -\gamma(q_1 - q_2)M'^3 + \cdots \tag{5}$$

という方程式になるが，

$$q_1 > q_2 \tag{6}$$

の条件があれば，

$$T < T_N \equiv \frac{C}{2}(q_1 - q_2) \tag{7}$$

では両辺の係数がともに負で，$M' \neq 0$ の実数解が存在する．これが反強磁性的なスピン秩序生成の条件で，T_N が Neél 温度となる．

(注1)（7）の T_N は $q_2 \neq 0$ である限りは問題［3］の解の（5）の θ とは異なる．

(注2)（6）と反対に $q_1 < q_2$ であると，（5）からわかるように $T < T_N$ で $M' \neq 0$ の実数解はなく，反強磁性の秩序はできない．$0 < q_1 < q_2$ は同じ部分格子 a の中での相互作用がその中でスピンを逆向きに向けようという意味であるから，始めに仮定しているよう

な秩序ができないのは当然である．(aの中でスピンがそろう傾向ならば $q_2 < 0$，a，bが互いに反平行になろうとする傾向なら $q_1 > 0$，$\therefore\ q_1 - q_2 > 0$.)

【14】 まず $\boldsymbol{M}' \perp \boldsymbol{H}$ の場合を考えると，それぞれの部分格子a，bの原子にはたらく場は，

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{H}_a' &= \boldsymbol{H} - q_2\boldsymbol{M}_a - q_1\boldsymbol{M}_b\\ \boldsymbol{H}_b' &= \boldsymbol{H} - q_1\boldsymbol{M}_a - q_2\boldsymbol{M}_b\end{aligned}\right\} \qquad (1)$$

ところで

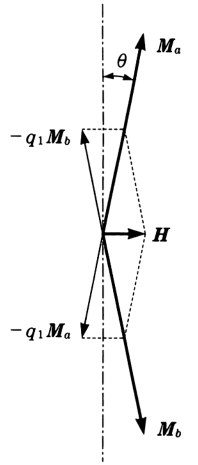
$$\boldsymbol{H}_a' /\!/ \boldsymbol{M}_a, \qquad \boldsymbol{H}_b' /\!/ \boldsymbol{M}_b \qquad (2)$$

であるから，これらのベクトルの関係は図のようになる．すなわち，$-q_1\boldsymbol{M}_b + \boldsymbol{H}$ は $\boldsymbol{M}_a$ の方向に，$-q_1\boldsymbol{M}_a + \boldsymbol{H}$ は $\boldsymbol{M}_b$ の方向にある．図のように角 θ をとると，$|\boldsymbol{M}_a| = M'$ と記して，$2\theta = H/(M'q_1)$.
$\boldsymbol{M} = \boldsymbol{M}_a + \boldsymbol{M}_b$ は $\boldsymbol{H}$ の方向にあって，その大きさ M は

$$M = 2M'\theta = H/q_1$$

したがって垂直磁化率 $\chi_\perp$ は

$$\chi_\perp = 1/q_1 \qquad (3)$$



次に $\boldsymbol{M}' /\!/ \boldsymbol{H}$ の場合を考える．この場合には前問の解の（3）の代りに

$$\left.\begin{aligned}M_a &= \frac{n}{2}g\mu_B SB_S\left(\frac{g\mu_B S}{kT}(H - q_2M_a - q_1M_b)\right)\\ M_b &= \frac{n}{2}g\mu_B SB_S\left(\frac{g\mu_B S}{kT}(H - q_1M_a - q_2M_b)\right)\end{aligned}\right\} \qquad (4)$$

を取扱わなければならないが，H は小さく，M_a，M_b は M' に近いから，

$$M_a = M' + \Delta M_a, \qquad M_b = -M' + \Delta M_b \qquad (5)$$

とおき（4）に入れ，H と，ΔM_a，ΔM_b について展開し，その1次までをとると，

$$\left.\begin{aligned}\Delta M_a &= \frac{n}{2k}\frac{g^2\mu_B{}^2S^2}{T}B_S'\left(\frac{g\mu_B S}{kT}(q_1 - q_2)M'\right)(-q_2\,\Delta M_a - q_1\,\Delta M_b + H)\\ \Delta M_b &= \frac{n}{2k}\frac{g^2\mu_B{}^2S^2}{T}B_S'\left(\frac{g\mu_B S}{kT}(q_1 - q_2)M'\right)(-q_1\,\Delta M_a - q_2\,\Delta M_b + H)\end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

なる2式が得られる．$\boldsymbol{M}'$ の方向の磁化の増加 $\Delta\boldsymbol{M}$ は ΔM_a，ΔM_b の代数和であるから，（6）の辺々を加えて，

$$\Delta M \equiv \Delta M_a + \Delta M_b = \frac{C}{2T}\frac{3S}{S+1}B_S'\cdot\{-(q_1 + q_2)\Delta M + 2H\}$$

$$\therefore\quad \chi = \frac{\Delta M}{H} = \frac{3CS}{S+1}B_S'\Big/\left(T + \frac{1}{2}(q_1 + q_2)\frac{3CS}{S+1}B_S'\right) \qquad (7)$$

が得られる．ここに

$$B_S' \equiv B_S'\left(\frac{g\mu_B S}{kT}(q_1 - q_2)M'\right) \qquad (8)$$

で，$T \to 0$ では $B_S' \to 0$，$T \to T_N$ では $M' \to 0$ で，

$$B_S' \;\to\; \frac{S+1}{3S}, \qquad \therefore\quad \frac{3S}{S+1}B_S' = 1$$

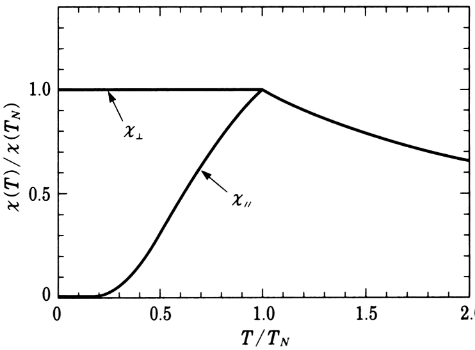
$$\chi_{/\!/} \rightarrow C\Big/\left(T_N + \frac{1}{2}(q_1+q_2)C\right) = C\Big/\left(\frac{1}{2}(q_1-q_2)C + \frac{1}{2}(q_1+q_2)C\right) = \frac{1}{q_1}$$

となって，（3）に一致する．

（注） また $T > T_N$ では，χ は問題［3］の解の（5）により

$$\chi = C\Big/\left(T + \frac{1}{2}(q_1+q_2)C\right)$$

で，$T = T_N$ では $\chi_{/\!/}$，$\chi_\perp$ に一致する．したがって，磁化率と温度とは右図のようになる．実際の反強磁性体（たとえば MnF_2 など）について大体このような χ の変化が観測されている．



【15】 2元合金規則格子の問題で，部分格子 a 上にある A 原子，および b 上にある B 原子を r 原子（正しい原子）とよび，a 上の B，b 上の A を w 原子（正しくない原子）とよべば，r 原子同士，および w 原子同士の相互作用は $-J$，r 原子と w 原子との相互作用は $+J$ となる．r を $\sigma = 1$ のスピンに，w を $\sigma = -1$ のスピンに対応させると，相互作用のエネルギーは

$$\mathscr{H}_{\text{alloy}} = -J\textstyle\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j \qquad (1)$$

と書かれる．一方，長距離規則度 X は

$$X = \left(\begin{bmatrix}A\\a\end{bmatrix} + \begin{bmatrix}B\\b\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}B\\a\end{bmatrix} - \begin{bmatrix}A\\b\end{bmatrix}\right)\Big/N = \frac{N_r - N_w}{N} \equiv \frac{N_+ - N_-}{N}$$

である．合金に対する分配関数は

$$Z_A(X, T) = \textstyle\sum_{N_- - N_+ = NX}\exp(-\mathscr{H}_{\text{alloy}}/kT) \qquad (2)$$

と書かれる．ここに $\sum$ は $\sigma_i\ (i = 1, \cdots, N)$ について ± 1 をとらせて加える意味であるが，X が指定されているから，（2）は

$$N_+ - N_- = \sum_j \sigma_j \qquad (3)$$

を一定に保つという条件づきである．一方，Ising スピン系の分配関数は

$$\begin{aligned} Z_I &= \sum\exp\left(-\frac{g\mu_B H}{kT}\sum\sigma_j - \frac{J}{kT}\textstyle\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j\right) \\ &= \sum_{N'=0}^{N}\exp(-\xi N')\textstyle\sum_{N_+ - N_- = N'}\exp\left(-\frac{J}{kT}\sum_{\langle ij\rangle}\sigma_i\sigma_j\right) \\ &= \sum_{N'=0}^{N}\lambda^{N'}Z_A(X, T) \qquad (X = N'/N) \end{aligned}$$

のように書き直される．ここに

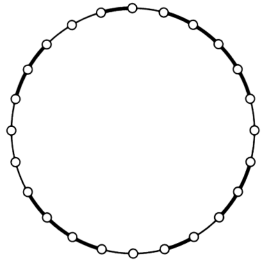
$$\lambda \equiv e^{-\xi} \equiv \exp(-g\mu_B H/kT)$$

である．Z_I を H と T，したがって λ と T の関数 $Z(\lambda, T)$ として知れば，$Z_A(X, T)$ は

$Z_A(X, T) = Z_I(\lambda, T)$ の λ に関する展開の λ^{NX} の係数

$$= \frac{1}{2\pi i} \oint Z_I(\lambda, T) \frac{d\lambda}{\lambda^{NX+1}}$$

として得られる．このCauchyの積分は原点を回る積分である．



【16】 分配関数 Z は $J/(kT) = \beta$ とおくと，

$$Z = \sum_{\sigma_1=\pm1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm1} \exp(\beta \sum \sigma_j \sigma_{j+1})$$
$$= \sum_{\sigma_1=\pm1} \cdots \sum_{\sigma_N=\pm1} \prod (\cosh\beta + \sigma_j\sigma_{j+1} \sinh\beta) \quad (1)$$

と書かれる．$\sigma_i\sigma_j$ は $+1$，または -1 の二つの値しかとらないから，

$$\exp(a\sigma\sigma') = \left\{ \begin{matrix} e^a & (\sigma\sigma' = 1) \\ e^{-a} & (\sigma\sigma' = -1) \end{matrix} \right\} = \cosh a + \sigma\sigma' \sinh a$$

とすることができる．上の変形にはこれを用いた．(1) の中の積をバラバラにほぐすと，一般項は鎖の中からいくつかの要素をひろった図形（右上図）に対応する．$\sigma_i^2 = 1$ であることと，$\sum_{\sigma_i=\pm1} \sigma_i = 0$ であることを考慮すると，$\sigma_1, \cdots, \sigma_N$ の ±1 の値についての和を行った上で消えずに残るのは第1項 $(\cosh\beta)^N$ の項と最後の

$$(\sinh\beta)^N(\sigma_1\sigma_2)(\sigma_2\sigma_3)\cdots(\sigma_N\sigma_1) \equiv (\sinh\beta)^N$$

の項であることがわかる．したがって (1) は

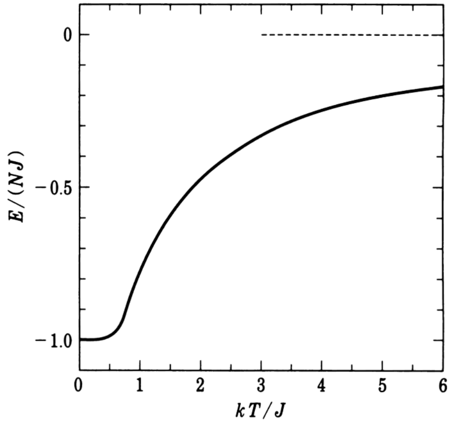
$$Z = 2^N\{(\cosh\beta)^N + (\sinh\beta)^N\} \quad (2)$$

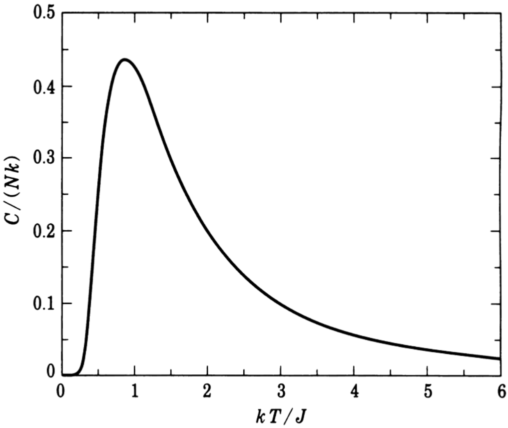
しかし，$\beta \neq \infty$ $(T \neq 0)$ である限り $\cosh\beta > \sinh\beta$，$N \gg 1$ ならば $(\cosh\beta)^N \gg (\sinh\beta)^N$．ゆえに

$$Z = 2^N(\cosh\beta)^N \quad (3)$$

としてよい．したがって，自由エネルギー F は

$$F = -NkT \log\left(2\cosh\frac{J}{kT}\right) \quad (4)$$





これから，エネルギー，比熱は

$$E = \frac{\partial}{\partial T^{-1}} \frac{F}{T}$$
$$= -NJ \tanh \frac{J}{kT}$$
$$C = \frac{dE}{dT}$$
$$= \frac{NJ^2}{kT^2} \Big/ \cosh^2 \frac{J}{kT}$$

これらは T に対して前頁の図のように振舞う．

【17】 仮に高分子に番号づけがしてあるものとし，番号順に高分子を格子の上に並べていくことを考える．$(l-1)$ 番目までの高分子を並べたあと，l 番目の高分子を並べる方法の数を ν_l と書けば，番号付けした高分子全体を格子点に配置する方法の数は $\nu_1\nu_2 \cdots \nu_{N_2}$ である．しかし高分子はすべて同一構造であって，番号で区別できないから，

$$W = \frac{1}{N_2!} \prod_{i=1}^{N_2} \nu_i \tag{1}$$

次に ν_l を求めよう．高分子の構造単位に一端から 1，2，…，r と番号づけしたとし，番号順に置いていくことを考える．1 番は空いている格子点のどこに置いてもよいから，$\{N - r(l-1)\}$ 通りの置き方がある．次に，2 番目の構造単位は 1 番目の構造単位の隣接格子点 z 個のうち空いているところへ置かねばならない．隣接格子点がすでに入れた高分子によってふさがれている確率を，格子全体に構造単位を一様に分布させたときの確率に等しいと見なせば，2 番目を置く仕方は $z[1 - r(l-1)/N]$．次に，第 3 番目は 2 番目の周りの隣接格子点に置くのであるが，そのうち 1 個はすでに第 1 番目の単位によってふさがれていることを考慮しさえすれば，2 番目と同様に求まる．すなわち，$(z-1)[1 - r(l-1)/N]$．4 番目は 1 番目と隣接になる可能性があるが，それを無視することにすれば，3 番目と同様な表式が得られる．結局

$$\nu_l = \frac{N}{\sigma} z(z-1)^{r-2} \left[1 - \frac{r(l-1)}{N}\right]^r \tag{2}$$

ただし高分子が中心対称である場合には，番号付けを逆の端から行ったものと区別できないから 2 で割らなければならない．このことを考慮するため $1/\sigma$ の因子を掛けておいた．(2) を (1) に代入すると

$$W = \frac{z^{N_2}(z-1)^{N_2(r-2)}}{N_2!\,\sigma^{N_2}} N^{N_2} \prod_{i=1}^{N_2} \left[1 - \frac{r(i-1)}{N}\right]^r$$
$$= \qquad 〃 \qquad N^{-(r-1)N_2} \left\{ r^{N_2} \frac{(N/r)!}{(N_1/r)!} \right\}^r$$

すなわち問題に与えられた表式が得られた．ただし最後の変形で $N = N_1 + rN_2$ を用いた．

上述のように高分子を置けば，溶媒分子はその空席につめるだけで全体の配置が決まってしまう．したがってこの溶液のエントロピーは $S = k \log W$ で与えられる．W の表式を代入し，Stirling の公式を用いると，

$$S(N_1, N_2) = N_2 k \log \frac{z(z-1)^{r-2}}{\sigma e^{r-1}} - k\left(N_1 \log \frac{N_1}{N} + N_2 \log \frac{N_2}{N}\right) \tag{3}$$

混合前のエントロピーは $S(0, N_2) + S(N_1, 0)$ であるが，上の表式から

$$S(0, N_2) + S(N_1, 0) = S(0, N_2)$$

$$= N_2 k \log \frac{z\ (z-1)^{r-2}}{\sigma e^{r-1}} + kN_2 \log r$$

ゆえに混合によるエントロピーの増し方として

$$\Delta S = -k\left(N_1 \log \frac{N_1}{N} + N_2 \log \frac{rN_2}{N}\right)$$

$$= -k\,(N_1 \log \phi_1 + N_2 \log \phi_2) \tag{4}$$

を得る．

(注)（4）は第4章問題［39］の解の（3）に与えられたものである．溶液と溶媒の化学ポテンシャルはその問題に仮定されたものになる．S を統計力学的に求めたあとの取扱いは，そこでやった熱力学的なものでよい．(斎藤信彦：「高分子物理学」(裳華房) 108頁.)

【18】 電子分布および静電ポテンシャル φ が点電荷を中心として球対称であることは明らかである．$\varphi(r)$ は境界条件

$$r \to 0 \ \text{で} \qquad \varphi(r) \sim ze/r \tag{1}$$

$$r \to \infty \ \text{で} \qquad \varphi(r) \to 0 \tag{1$'$}$$

のもとで，原点を含まない領域で Poisson 方程式

$$\nabla^2 \varphi = 4\pi e\,(n - n_0) \tag{2}$$

を満足する．

（i） この場合 Boltzmann の分布則により

$$n = n_0 \exp\,(e\varphi/kT) \tag{3}$$

定数係数を n_0 としたのは，$r \to \infty$ で $n(r) \to n_0$ になるはずだからである．したがって（2）は　$\nabla^2 \varphi = 4\pi e n_0\,[\exp\,(e\varphi/kT) - 1]$.

点電荷から十分遠いところでこれを解こう．$e\varphi/(kT) \ll 1$ であるから指数関数を展開してその第2項までとって，

$$\nabla^2 \varphi = \kappa^2 \varphi\,, \qquad \kappa^2 = \frac{4\pi n_0 e^2}{kT} \tag{4}$$

（1）′を満足する球対称な解は

$$\varphi(r) = A\,\frac{e^{-\kappa r}}{r} \tag{5}$$

である．これは元来十分遠いところでの解であるが，$r \to 0$ で成り立つとして境界条件（1）を満足させれば，$A = ze$ となって，

$$\varphi(r) = \frac{ze}{r} \exp\,(-\kappa r) \tag{5$'$}$$

電子分布は（2），（4）により $4\pi e(n - n_0) = \kappa^2 \varphi$，$\therefore \quad n = n_0 + z\kappa^2 e^{-\kappa r}/(4\pi r)$.

（ii） 十分遠方では，電子の平均運動エネルギーに比べて位置エネルギーの変化が小さいような領域に多数の電子が存在している．このとき電子状態の数を位相空間の体積によって評価することができる．すなわち

$$n(r) = 2\cdot\frac{4\pi}{3}\frac{P(r)^3}{h^3} \qquad (6)$$

ただし因数2はスピン状態を考慮に入れるためである．また $P(r)$ は点 r の近傍にある電子のもつ最大運動量であるが，電子の最大エネルギー（0 K での Fermi ポテンシャル）が至るところ一定であるという条件（平衡条件）から決まる：

$$\frac{1}{2m}P(r)^2 - e\varphi = \frac{1}{2m}P_\infty{}^2 \qquad (7)$$

ただし，条件 $n(\infty) = n_0$ と（6）から

$$n_0 = \frac{8\pi}{3h^3}P_\infty{}^3 \qquad (8)$$

（6），（7）から $P(r)$ を消去すれば

$$n(r) = \frac{8\pi}{3h^3}[P_\infty{}^2 + 2me\,\varphi(r)]^{3/2} \qquad (9)$$

$P_\infty{}^2/(2m) \gg e\varphi$ として展開し，φ について1次までとり，（8）を考慮すると，

$$n(r) = n_0 + \frac{me}{\pi\hbar^2}\left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{1/3}\varphi \qquad (9)'$$

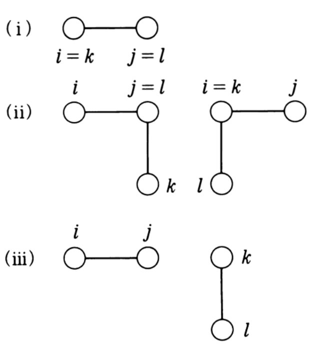
したがって（2）は

$$\nabla^2\varphi = q^2\varphi\,, \qquad q^2 = 4\frac{me^2}{\hbar^2}\left(\frac{3n_0}{\pi}\right)^{1/3} \qquad (10)$$

この解は，κ の代りに q を入れた（5）あるいは（5）′の表式である．電子分布はその φ を（9）′に代入すればよい．

（注）（5）′の表式は電子が点電荷 ze を遮蔽していることを示す．その特性数 q を**遮蔽定数**とよぶ．（4）は **Debye の遮蔽定数**，(10) は **Thomas-Fermi の遮蔽定数**である．ただし（ii）に述べたものは **Thomas-Fermi の方法**であるが，(10) を求めたのは Mott であるから，Mott の遮蔽定数とよんだ方がよいかもしれない．Mott は（ii）の理論によって，たとえば1価金属 Cu，Ag または Au の中に置きかえ原子としてもちこまれた2価金属の Zn（この場合 $z = 1$），3価金属の Al（$z = 2$）の周りの電場を理解しようとしたのである．$1/q$ の数値はこの場合，約 0.6 Å である．(Mott and Jones：Theory of metals and alloys, 1936 p. 86 参照)

なお，（i）の場合，単純に考えると z 個の電子を点電荷 ze に付着させて中和した方がエネルギーが無限に低いはずであるが，これは量子論的にゆるされない．



【19】 まず $W(X)$ は例題［2］に求めたもので，

$$W(X) = \textstyle\sum_{(X)} 1 = \left[\frac{N}{2}!\Big/\left\{\frac{N}{4}(1+X)!\,\frac{N}{4}(1-X)!\right\}\right]^2 \qquad (1)$$

次に

$$\langle\exp(\beta A)\rangle = 1 + \beta\textstyle\sum_{(ij)}\langle\sigma_i\sigma_j\rangle + \frac{\beta^2}{2}N\sum_{(ij)(kl)}\langle\sigma_i\sigma_j\sigma_k\sigma_l\rangle + \cdots \qquad (2)$$

である．i，k を a 格子の上に，j，l を b 格子の上にとることにすると，σ_i，σ_j は独立になるから，

$$\langle\sigma_i\sigma_j\rangle = \langle\sigma_i\rangle\langle\sigma_j\rangle = X^2$$

（2）の第 3 項では次の場合が区別される．（i）　$i=k$，$j=l$，（ii）　$i\neq k$，$j=l$；$i=k$，$j\neq l$，（iii）　$i\neq k$，$j\neq l$．それぞれの場合の項の数を考えると，（i）は $Q = Nz/2$，（ii）はそれぞれが $Q(z-1)$，（iii）は Q^2 から（i），（ii）の数を引いたもの $Q^2 - Q - 2(z-1)Q = Q\{Q-2z+1\}$ である．平均値は（i）の場合は $\sigma_i^2 = 1$ だから単に 1 となる．（ii）の場合，同じ部分格子に属する i，k については

$$\langle\sigma_i\sigma_k\rangle = \frac{\frac{1}{2}N_+\left(\frac{1}{2}N_+ - 1\right)}{\frac{1}{2}N\left(\frac{1}{2}N-1\right)} + \frac{\frac{1}{2}N_-\left(\frac{1}{2}N_- - 1\right)}{\frac{1}{2}N\left(\frac{1}{2}N-1\right)} - 2\frac{\frac{1}{2}N_+\frac{1}{2}N_-}{\frac{1}{2}N\left(\frac{1}{2}N-1\right)}$$

$$= X^2 - \frac{1-X^2}{\frac{1}{2}N-1} \cong X^2 - \frac{2}{N}(1-X^2) \equiv X^2 - \delta \tag{3}$$

のようになる．$\langle\sigma_j\sigma_l\rangle$ も同様である．(iii) の $\langle\sigma_i\sigma_j\sigma_k\sigma_l\rangle = \langle\sigma_i\sigma_k\rangle\langle\sigma_j\sigma_l\rangle$ にも（3）が使える．したがって（2）の第 3 項について $O(N)$ の項までを正確に求めると，

$$\begin{aligned}\textstyle\sum_{(ij)(kl)}\langle\sigma_i\sigma_j\sigma_k\sigma_l\rangle &= Q + 2Q(z-1)(X^2-\delta) + Q(Q-2z+1)(X^2-\delta)^2 \\ &= Q + 2Q(z-1)X^2 + Q^2X^4 - 2Q^2X^2\delta - Q(2z-1)X^4 + O(1) \\ &= Q^2X^4 + Q\{1 + 2(z-1)X^2 - 2zX^2(1-X^2) - (2z-1)X^4\} + O(1) \\ &= Q^2X^4 + Q(1-X^2)^2\end{aligned}$$

ゆえに，

$$Z(X) = W(X)\left\{1 + \beta\frac{N}{2}zX^2 + \frac{\beta^2}{2}\left(\frac{N}{2}zX^2\right)^2 + \frac{\beta^2}{2}\frac{N}{2}z(1-X^2)^2 + \cdots\right\}$$

これから

$$\begin{aligned}F &\equiv -kT\log Z \\ &= -N\left\{\frac{z}{4}vX^2 + \frac{zv^2}{16kT}(1-X^2)^2 + \cdots\right\} \\ &\qquad + NkT\left\{\frac{1}{2}(1+X)\log\left[\frac{1}{2}(1+X)\right] + \frac{1}{2}(1-X)\log\left[\frac{1}{2}(1-X)\right]\right\}\end{aligned}$$

が得られる．長距離規則度 X を定める式は

$$\frac{\partial F}{\partial X} = 0$$

$$\therefore\quad \frac{1}{2}\log\frac{1+X}{1-X} = X\left\{\frac{zv}{2kT} - \frac{zv^2}{4(kT)^2}(1-X^2) + \cdots\right\}$$

転移温度 T_c は $X\to 0$ として，$1 = \frac{zv}{2kT_c} - \frac{zv^2}{4(kT_c)^2} + \cdots$ から定まる．$zv/(2kT_c)$ の 2 次方程式としてこれを解くと，

$$T_c = \frac{v}{k}\left[1 - \sqrt{1-\frac{4}{z}}\right]^{-1}$$

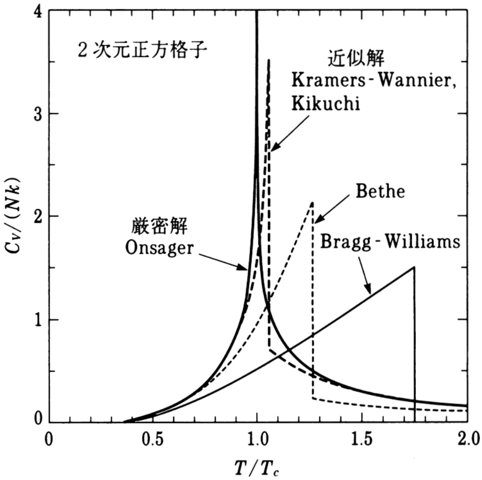
が得られる．(Fowler and Guggenheim：Statistical Thermodynamics, p. 574；J. Kirkwood： J. Chem. Phys. **6** (1938) 70 参照.)

【20】 問題に与えられているハミルトニアンを用い，$\overline{\sigma_0}$，$\overline{\sigma_j}$ を求めるために分配関数

$$Z(H, H', T) = \sum_{\sigma_0=\pm1}\sum_{\sigma_1=\pm1}\cdots\sum_{\sigma_z=\pm1}\exp\left[\frac{1}{kT}\{\mu_0 H\sigma_0 + \mu_0(H+H')\sum\sigma_j + J\sum\sigma_0\sigma_j\}\right]$$
$$\equiv \sum\exp[\alpha\sigma_0 + (\alpha+\alpha')\sum\sigma_j + \beta\sum\sigma_0\sigma_j] \qquad (1)$$

を計算する．ここに

余談　**協力現象の統計力学**



この章では分子場近似（Bragg-Williams 近似），Kirkwood の方法，Bethe 近似に触れた．相互作用が強い体系の統計力学の問題として，これらの理論的方法は非常に興味もあるし重要でもある．しかしもっと近似を進め，あるいは厳密な理論をたてることは非常にむずかしい．そのような進んだ理論は，Ising スピン系のような数学的な模型について行われているだけであるから，直接，実際の問題には役立たない．実際的な問題では，分子場近似のような一番粗い，やさしい近似で満足することが多い．また，そのような近似で十分説明される事実も多く，その意味で分子場近似は非常に有力な考え方である．

しかし，一方，分子場近似では困る場合もある．たとえば強磁性体や規則格子の場合，規則不規則変態による比熱は臨界温度 T_c の上でも実際にはゼロではなく，高温側に裾をひく．これは，T_c の上でも局所的には秩序が残っていて，たとえば + 原子のそばに + 原子がいる確率が多いということによる．問題［20］の Bethe 近似はそのような事情に注目して，長距離秩序のほかに近距離秩序を考える．実際，$\overline{N_{++}}$，$\overline{N_{--}}$ は $\overline{N_{+-}}$ よりもいつも多い．

上図には種々の近似法で計算された 2 次元の Ising スピン系（正方格子）の比熱曲線を示す．この例では，厳密な計算が可能であって，その結果も示されている．これは L. Onsager (Phys. Rev. **65** (1944) 117) によるもので，比熱は T_c の付近では $\log|T - T_c|^{-1}$ に比例して ∞ になっている．一般の 3 次元結晶の場合には，Ising モデルでも何でも，厳密な計算に成功した例はいまだかつてない．実際の物質の相転移の統計力学は，この意味で完全な成功を収めていないわけである．

Ising モデルについての新しい総合報告は，C. Domb：Advances in Physics **9** (1960) 149, 245 にある．

$$\alpha = \frac{\mu_0 H}{kT}, \qquad \alpha' = \frac{\mu_0 H'}{kT}, \qquad \beta = \frac{J}{kT} \tag{2}$$

とおいた．（1）は $\sigma_0 = \pm 1$ によって二つの部分に分けられる．すなわち

$$Z = Z_+ + Z_-$$

$$Z_\pm = \sum_{\sigma_1=\pm1} \cdots \sum_{\sigma_z=\pm1} \exp\{\pm\alpha + (\alpha + \alpha' \pm \beta)\sum_j \sigma_j\}$$

$$= e^{\pm\alpha}[2\cosh(\alpha + \alpha' \pm \beta)]^z \tag{3}$$

これにより，

$$\overline{\sigma_0} = (Z_+ - Z_-)/Z \tag{4}$$

$$\overline{\sigma_j} = \frac{1}{z}\sum_{j=1}^{z}\bar{\sigma}_j = \frac{1}{z}\frac{\partial Z}{\partial \alpha'}\Big/ Z$$

$$= [Z_+ \tanh(\alpha + \alpha' + \beta) + Z_- \tanh(\alpha + \alpha' - \beta)]/Z \tag{5}$$

（4）と（5）を等しくおくと，

$$Z_+\{1 - \tanh(\alpha + \alpha' + \beta)\} = Z_-\{1 + \tanh(\alpha + \alpha' - \beta)\} \tag{6}$$

となるが，（3）を入れて整理すると

$$\left[\frac{\cosh(\alpha + \alpha' + \beta)}{\cosh(\alpha + \alpha' - \beta)}\right]^{z-1} = e^{2\alpha'} \tag{7}$$

という方程式が得られる．これが「つじつまを合わせるため」の条件で，α' を定める．

Curie 温度を求めるには，（7）で $\alpha = 0\,(H = 0)$ とした方程式を吟味すればよい：

$$\frac{\cosh(\alpha' + \beta)}{\cosh(\alpha' - \beta)} = e^{2\alpha'/(z-1)} \qquad \text{または} \qquad \frac{\alpha'}{z-1} = \frac{1}{2}\log\frac{\cosh(\beta + \alpha')}{\cosh(\beta - \alpha')} \tag{8}$$

これは $\alpha' = 0$ を恒等的な解としてもつ．$\alpha' \neq 0$ の解がどういう場合に表れるかをしらべるために，$\alpha' \ll 1$ として（8）の右辺を展開すると，

$$-\frac{\alpha'}{z-1} = \frac{1}{2}\log\left\{\left(\cosh\beta + \alpha'\sinh\beta + \frac{1}{2}\alpha'^2\cosh\beta + \cdots\right)\Big/\left(\cosh\beta - \alpha'\sinh\beta + \frac{1}{2}\alpha'^2\cosh\beta + \cdots\right)\right\}$$

$$= \tanh\beta\left(\alpha' - \frac{\alpha'^3}{3}\Big/\cosh^2\beta + \cdots\right)$$

となる．したがって，

$$\tanh\beta_c \equiv \tanh\frac{J}{kT_c} = \frac{1}{z-1} \tag{9}$$

で決まる T_c より低い温度では，

$$\alpha'^2 = 3\frac{\cosh^3\beta}{\sinh\beta}\left(\tanh\beta - \frac{1}{z-1} + \cdots\right) \tag{10}$$

で定められる α' の実数解が存在する．（9）で与えられる T_c は Curie 温度の近似値である．

（注） $z \gg 1$ ならば（9）の解は $J/(kT_c) \cong (z-1)^{-1} \cong z^{-1}$ となって，簡単な分子場近似での答(9.10)に一致する．また，$z = 2$ では $T_c = 0$ となる．$z \geqq 3$ では一般に（9）の T_c は(9.10)よりも低い．この方がよい近似である．Fowler：Statistical Mechanics, p. 800；Fowler - Guggenheim, p. 576；Bethe：Proc. Roy. Soc. **A 150**(1935)552には主に合金の場合について，この近似が論ぜられている．

【21】 前問の解（1）の分配関数を，σ_0，σ_1 を残して σ_2，…，σ_z の ±1 について先に和をとって計算すると，

$$Z=\sum_{\sigma_0=\pm1}\sum_{\sigma_1=\pm1}\exp\{\alpha\sigma_0+(\alpha+\alpha')\sigma_1+\beta\sigma_0\sigma_1\}\cdot[2\cosh(\alpha+\alpha'+\beta\sigma_0)]^{z-1} \quad (1)$$

となるが，これを σ_0，σ_1 の ±1 の組合せに応じて

$$Z=Z_{++}+Z_{+-}+Z_{--} \quad (2)$$

とおくと，

$$\overline{N_{++}}:\overline{N_{+-}}:\overline{N_{--}}=Z_{++}:Z_{+-}:Z_{--} \quad (3)$$

である．これから

$$\begin{aligned}\overline{N_{++}}&\propto e^{2\alpha+\alpha'+\beta}[2\cosh(\alpha+\alpha'+\beta)]^{z-1}\\ \overline{N_{+-}}&\propto e^{-\alpha'-\beta}[2\cosh(\alpha+\alpha'+\beta)]^{z-1}+e^{\alpha'-\beta}[2\cosh(\alpha+\alpha'-\beta)]^{z-1}\\ &=2e^{-\alpha'-\beta}[2\cosh(\alpha+\alpha'+\beta)]^{z-1}\\ \overline{N_{--}}&\propto e^{-2\alpha-3\alpha'+\beta}[2\cosh(\alpha+\alpha'+\beta)]^{z-1}\end{aligned}$$

前問の（7）を用いた．したがって，ただちに

$$\frac{\overline{N_{+-}}^2}{\overline{N_{++}}\,\overline{N_{--}}}=4e^{-4\beta}=4\exp\left(-\frac{4J}{kT}\right)$$

が得られる．

（注） 二つの原子対（＋＋）と（－－）があるとき，その間に入れかえを行えば，二つの（＋－）対ができる．これを一種の反応とみれば，ここに得た関係は，その反応に関する平衡条件（質量作用の法則）に対する一つの近似とみることができる．一方，$\overline{N_{++}}$，$\overline{N_{+-}}$，$\overline{N_{--}}$ の間には，すぐわかるように，

$$2\overline{N_{++}}+\overline{N_{+-}}=z\overline{N_+}\,, \qquad 2\overline{N_{--}}+\overline{N_{+-}}=z\overline{N_-}$$

という関係がある．これを用いれば，$\overline{N_{++}}$，$\overline{N_{--}}$ を $\overline{N_+}$，$\overline{N_-}$，$\overline{N_{+-}}$ で表し，$\overline{N_+}$，$\overline{N_-}$ が与えられたときの $\bar{N}_{+-}$ を解くことができる．これは Bethe 近似の別な見方であって，Fowler - Guggenheim（Statistical Thermodynamics, p. 576）によって**擬化学的方法**（quasi - chemical method）と称せられた．

【22】 例題［4］に導いた方程式は，

$$\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_i}g_s(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_s)+\beta\frac{\partial U\{s\}}{\partial\boldsymbol{r}_i}g_s(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_s)+\frac{\beta}{v}\int\frac{\partial\phi(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_{s+1})}{\partial\boldsymbol{r}_i}g_{s+1}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_{s+1})\,d\boldsymbol{r}_{s+1}=0 \quad (1)$$

となるから，g_s の v^{-1} 展開を入れて，v^{-1} のべきでそろえれば，

$$\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_i}g_s^{(0)}+\beta\frac{\partial U\{s\}}{\partial\boldsymbol{r}_i}g_s^{(0)}=0 \quad (2)$$

$$\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{r}_i}g_s^{(1)}+\beta\frac{\partial U\{s\}}{\partial\boldsymbol{r}_i}g_s^{(1)}+\beta\int\frac{\partial\phi(\boldsymbol{r}_i,\boldsymbol{r}_{s+1})}{\partial\boldsymbol{r}_i}g_{s+1}^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_{s+1})\,d\boldsymbol{r}_{s+1}=0 \quad (3)$$

等を得る．

$$g_s^{(0)}=C_s^{(0)}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_s)\exp(-\beta\,U\{s\}) \quad (4)$$

とおき（2）に入れると，$\partial C_s^0/\partial\boldsymbol{r}_1=0$，$C_s^{(0)}$ は $\boldsymbol{r}_1$，…，$\boldsymbol{r}_s$ に対して対称でなければならないから $C_s^0=$ 定数，特に $C_1^{(0)}=1$．問題に与えられた $|\boldsymbol{r}_{ij}|\to\infty$ での条件は

$$\lim g_s(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_s)\ \to\ 1 \qquad (\text{すべての}\ |\boldsymbol{r}_{ij}|\to\infty) \quad (5)$$

を要求するが，$U\{s\}$ はすべての $|\boldsymbol{r}_{ij}|\to\infty$ のとき 0 になるから，

$$C_s{}^0(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_s)\ \to\ 1\qquad(\text{すべての }|\boldsymbol{r}_{ij}|\to\infty)$$

が要求され，したがって，$C_s{}^0=1$，（4）は

$$g_s{}^{(0)}=\exp(-\beta\,U\{s\})\tag{6}$$

となる．（6）を（3）に入れると，

$$\frac{\partial g_s{}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_i}+\beta\frac{\partial U\{s\}}{\partial \boldsymbol{r}_i}g_s{}^{(1)}+\beta\int\frac{\partial\phi(\boldsymbol{r}_{i,s+1})}{\partial \boldsymbol{r}_i}\exp(-\beta\,U\{s+1\})\,d\boldsymbol{r}_{s+1}=0\tag{7}$$

ここで

$$\beta\left(\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\phi(\boldsymbol{r}_{i,s+1})\right)\exp(-\beta\,U\{s+1\})=-\exp(-\beta\,U\{s\})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\exp\left\{-\beta\sum_{j=1}^{s}\phi(\boldsymbol{r}_{j,s+1})\right\}$$
$$=-\exp(-\beta\,U\{s\})\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\prod_{j=1}^{s}\{1+f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})\}$$

ただし

$$f(\boldsymbol{r})\equiv e^{-\beta\,\phi(r)}-1$$

と書きかえると，（7）は

$$\frac{\partial g_s{}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_i}+\beta\frac{\partial U\{s\}}{\partial \boldsymbol{r}_i}g_s{}^{(1)}=e^{-\beta\,U\{s\}}\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\int\prod_{j=1}^{s}\{1+f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})\}\,d\boldsymbol{r}_{s+1}\tag{8}$$

となるから，前の場合と同様

$$g_s{}^{(1)}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_s)\equiv C_s{}^{(1)}(\boldsymbol{r}_1,\cdots,\boldsymbol{r}_s)\,e^{-\beta\,U\{s\}}\tag{9}$$

とおいて，$C_s{}^{(1)}$ を決める問題に帰着させる．その方程式は

$$\frac{\partial C_s{}^{(1)}}{\partial \boldsymbol{r}_i}=\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{r}_i}\int\prod_{1\leqq j\leqq s}\{1+f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})\}\,d\boldsymbol{r}_{s+1}\tag{10}$$

これはすぐ解くことができて，答は

$$C_s{}^{(1)}=\int\prod_{1\leqq j\leqq s}\{1+f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})\}\,d\boldsymbol{r}_{s+1}+k_s\tag{11}$$

と書かれる．ただし k_s は定数である．k_s は次のようにして定められる．すべての i，$j(1\leqq i<j\leqq s)$ について $r_{ij}\to\infty$ にすると，$f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})$ が $|\boldsymbol{r}_{j,s+1}|$ の増大とともにすみやかに小さくなる関数であるため，(11) の展開の中で $\boldsymbol{r}_{s+1}$ は $\boldsymbol{r}_1$，…，$\boldsymbol{r}_s$ のいずれか一つの近くにある場合だけが残り，

$$g_s{}^{(1)}\ \to\ C_s{}^{(1)}\ \to\ \int\left\{1+\sum_{j=1}^{s}f(\boldsymbol{r}_{i,s+1})\right\}d\boldsymbol{r}_{s+1}+k_s\tag{12}$$

となる．ところで（5）の条件に $g_s{}^{(0)}\to1\,(|\boldsymbol{r}_{ij}|\to\infty)$ を入れれば，$g_s{}^{(1)}$ に対しては

$$g_s{}^{(1)}\ \to\ 0\qquad(\text{すべての }|\boldsymbol{r}_{ij}|\to\infty)$$

が要求される．これによって k_s を定めれば結局，（9）は

$$g_s{}^{(1)}=e^{-\beta\,U\{s\}}\int\left\{\prod_{j=1}^{s}[1+f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})]-1-\sum_{j=1}^{s}f(\boldsymbol{r}_{j,s+1})\right\}d\boldsymbol{r}_{s+1}\tag{13}$$

特に g_2 は（6）と (13) とから

$$g_2=e^{-\beta\,\phi(r_{12})}\left\{1+\frac{1}{v}\int f(r_{13})\,f(r_{23})\,d\boldsymbol{r}_3+\cdots\right\}\tag{14}$$

で与えられる．

問題 [12] で導いた式

$$\frac{p}{kT}=\frac{1}{v}\left\{1-\frac{\beta}{6v}\int r_{12}\frac{d\phi}{dr_{12}}g(r_{12})\,d\boldsymbol{r}_{12}\right\}\tag{15}$$

に (14) を代入すれば，ビリアル展開

$$\frac{p}{kT}=\frac{1}{v}\left(1-\frac{\beta_1}{2v}-\frac{2}{3}\frac{\beta_2}{v^2}-\cdots\right)\tag{16}$$

が得られる．すなわち

$$\begin{aligned}\beta_1&=\frac{1}{3}\beta\int r_{12}\frac{d\phi}{dr_{12}}e^{-\beta\,\phi(r_{12})}\,d\boldsymbol{r}_{12}\\&=-\frac{1}{3}\int r_{12}\frac{d}{dr_{12}}e^{-\beta\phi}\,d\boldsymbol{r}_{12}\\&=-\frac{1}{3}\int r_{12}\frac{d}{dr_{12}}f(r_{12})\,d\boldsymbol{r}_{12}\\&=\int f(\boldsymbol{r}_{12})\,d\boldsymbol{r}_{12}\\\beta_2&=\frac{\beta}{4}\iint r_{12}\frac{d\phi(r_{12})}{dr_{12}}e^{-\beta\,\phi(r_{12})}f(r_{13})f(r_{23})\,d\boldsymbol{r}_{12}\,d\boldsymbol{r}_3\\&=\frac{1}{2}\iint f(r_{12})f(r_{23})f(r_{31})\,d\boldsymbol{r}_2\,d\boldsymbol{r}_3\end{aligned}$$

この最後の計算は省略したが，β_1 の場合と同様に部分積分を適当に行えばよい．

第10章　ゆらぎと運動論

これまで統計力学的な考察の対象としてきたのは，たいていは種々の物理量の平均値であった．しかし，単なる平均ばかりでなく，観測値が平均値からどのくらい外れることがあるか，といったゆらぎを知ることも統計力学として重要な問題である．また，気体分子運動論から発した，いわゆる運動論的方法は，熱平衡の統計力学では普通取扱えない非可逆的な現象，いいかえれば時間的な因子の入った現象を取扱うために必要であって，平衡状態の統計力学から一歩踏み出した考え方として知っておくべきであろう．これらの問題にあまり立入ることは本書の範囲を超えるが，入門的なものとして典型的な問題を少数ここに選んだ．

基　礎　事　項

§10.1　ゆ ら ぎ

統計力学は，与えられた条件に対して，考える系の微視状態への分布がどんな確率法則にしたがうか，ということを教えてくれる．たとえば，エネルギー一定の場合のミクロカノニカル分布，T 一定の場合のカノニカル分布，T，μ 一定のグランドカノニカル (T - μ) 分布等である．そのような確率が知れている以上，任意の物理量について観測値の確率分布はそれから求められるわけで，特にここに原理的に取立てていうことはない．

ゆらぎの熱力学的理論　しかし特に考える量が巨視的，ないし半巨視的な変数である場合には，それらの平衡値からのはずれの現れる確率を，熱力学的な変数によって表すことができることに注意しておく．その変数の一組を $\alpha=(\alpha_1, \alpha_2, \cdots)$ とし，それらが最も確からしい値（平衡値）$\alpha^*=(\alpha_1{}^*, \alpha_2{}^*, \cdots)$ からのはずれ $\alpha'=(\alpha_1', \alpha_2', \cdots)$ を実現する確率 $P(\alpha')$ は，すでに§5.11の (5.68)，(5.69) に与えられている．特にこの変数 α が十分大きな系（外界を含む）の一小部分系に関する量であるときには，

$$P(\alpha') = C \exp\{-W_{\min}(\alpha^*, \alpha')/kT^*\} \tag{10.1}$$

のように与えられる．ここに $W_{\min}(\alpha^*, \alpha')$ は，この部分系を，外界との作用のもとに平衡状態 α^* から $\alpha^* + \alpha'$ で表される状態へ移すのに必要な最小仕事（§2.11），T^* は平衡温度である．（この導出は例題［1］を見よ．）この熱力学的考察はしばしば有用である．

§10.2 衝 突 数

気体分子運動論や固体内電子の運動論などでは，ある粒子が他の粒子や障害物（容器の壁，固体結晶中の不純物など）に衝突する頻度，すなわち単位時間中に起こる衝突回数の期待値を求める必要がある．まず定義を二，三あげる．

衝突（継続）時間　着目する粒子が衝突相手との相互作用のおよぶ領域内に滞在している時間をいう．すべての可能な衝突の仕方について平均したものが平均衝突時間である．

自由時間　粒子が一つの衝突相手との相互作用領域外に出てから，次の衝突相手との相互作用領域内に入るまでの時間をいう．平均自由時間はすべての衝突の仕方について平均したものである．普通の運動論的取扱いでは，衝突はむしろまれであり，粒子は大部分の時間，自由であると仮定する．すなわち次の条件を満たす時間 $\varDelta t$ が選べることが仮定される：

$$\text{平均自由時間} \gg \varDelta t \gg \text{平均衝突時間} \tag{10.2}$$

運動論の基礎は次の二つの仮定にある：

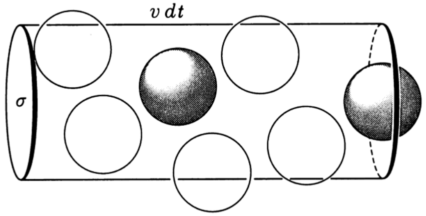
衝突数算出の仮定(Stosszahlansatz)　衝突の相手(散乱体)から見たとき，$\varDelta t$ 時間内に衝突を起こしうるような粒子の初期位置の集りの占める体積を $\varDelta V$ とすると

$$\begin{pmatrix}\varDelta t\ \text{時間当}\\ \text{りの衝突数}\end{pmatrix} = \varDelta V \cdot \begin{pmatrix}\text{単位体積当りに着目する}\\ \text{粒子の存在する確率}\end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix}\text{衝突相}\\ \text{手の数}\end{pmatrix} \tag{10.3}$$

ただし右辺の第2の因数（(5.9) の分布関数）はその衝突相手がなかったときのものに等しいことを仮定する．たとえば，断面積 σ をもつ散乱体が単位体積当り s 個ある場合，考える粒子のうち，$\boldsymbol{v}$ と $\boldsymbol{v} + d\boldsymbol{v}$ の間の速度をもってこれに衝突するものは単位時間当り

$$\frac{d\mathfrak{N}}{dt} = \sigma v \cdot n\, f(\boldsymbol{v})\, d\boldsymbol{v} \cdot s \tag{10.4}$$

となる．ここに n は粒子数密度，$f(\boldsymbol{v})$ は速度分布関数 $\left(\int f(\boldsymbol{v})\,d\boldsymbol{v}=1\right)$ である．これは，10-1図のように $v\,dt\times\sigma$ のシリンダーをとって考えればわかりやすい．



10-1 図

分子的混沌状態の仮定　(10.2)を満たす $\varDelta t$ の程度の時間についての変化を考えるとき，いつも上の衝突数算出の仮定が成り立つことを要求する．この仮定があれば次の Boltzmann 方程式を立てることができる．つまり，厳密にいえば一つの衝突は力学的にあとの衝突に影響するはずであるが，多数の粒子が多数の散乱体で散乱され，あるいは互いに衝突したりしているので，その影響はすぐに混沌 (chaos) のなかに埋まってしまうというのである．

§10.3　Boltzmann の輸送方程式

粘性流動は運動量の輸送，熱伝導はエネルギーの輸送，拡散は質量の輸送に関係しているので，これら三つの現象およびこれらと同類の現象（たとえば電気伝導）を**輸送現象**とよび，粘性係数，熱伝導係数，拡散係数などを**輸送係数**という．運動論の主な目的は物質の微視的構造から輸送係数を計算することにある．

運動論では μ 空間（§5.2参照）の分布関数（(5.9)の分布関数に粒子数密度を掛けたものを使う方が普通である）f の時間的変化を定める方程式を使うことが多い．この方程式を一般に Boltzmann の輸送方程式とよぶ．これは次の形をもつ：

$$\frac{\partial f}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}}+\boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} \tag{10.5}$$

ここに $\boldsymbol{x}$ は粒子の位置座標，$\boldsymbol{p}$ は運動量，$\boldsymbol{F}$ は粒子にはたらく外力（衝突による力は含まない）である．

流れ（ドリフト）の項：(10.5)を

$$\frac{\partial f}{\partial t}=\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{drift}}+\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}},\qquad\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{drift}}\equiv-\,\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}}-\boldsymbol{F}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} \tag{10.6}$$

と書き，$(\partial f/\partial t)_{\mathrm{drift}}$ をドリフトの項という．これは衝突を考えないとして粒子が力学的運動を行うための分布関数 f の変化を表す．dt の時間の間に力学的運動により，

$$\boldsymbol{x} \quad \rightarrow \quad \boldsymbol{x}' = \boldsymbol{x} + \boldsymbol{v}\,dt\,, \qquad \boldsymbol{p} \quad \rightarrow \quad \boldsymbol{p}' = \boldsymbol{p} + \dot{\boldsymbol{p}}\,dt = \boldsymbol{p} + \boldsymbol{F}\,dt$$

だけの変化が起こる．これは μ 空間での流れである．この流れによる f の変化は

$$f(\boldsymbol{x}', \boldsymbol{p}', t + dt) - f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$$

で決まるから，

$$f(\boldsymbol{x} + \boldsymbol{v}\,dt, \boldsymbol{p} + \boldsymbol{F}\,dt, t + dt) - f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t) \tag{10.7}$$

したがって (10.6) がそれによる変化の速さを表すことになる．

衝突項： (10.5) の右辺は散乱体と考える粒子系の衝突，あるいは粒子相互の衝突による分布関数の変化の割合を意味する．普通，簡単な理論では，§10.2 に述べた二つの仮定をおいて直観的にその形を定める．次に例をあげる．

（**1**） 古典的な粒子系（例： 縮退していない電子系）が他種の粒子（散乱体）と衝突する場合： 考える粒子の一つが α 種の散乱体と衝突する過程が**散乱（微分）断面積** $\sigma_\alpha(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}')$ で表されるとする．すなわち，運動量 $\boldsymbol{p}$ をもつ粒子が散乱体 α と衝突し，$\boldsymbol{p}'$ と $\boldsymbol{p}' + d\boldsymbol{p}'$ の間の運動量の状態に移るという事象は，単位時間当り，単位体積当り（$s_\alpha = \alpha$ 種散乱体の密度）

$$s_\alpha\,\sigma_\alpha(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}')\,d\boldsymbol{p}'\boldsymbol{\cdot} v(\boldsymbol{p})\,f(\boldsymbol{p}) \tag{10.8}$$

の割合で起こるとする．衝突項はこの場合

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll.}} = -\sum_\alpha s_\alpha \int \sigma_\alpha(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}')\,d\boldsymbol{p}'\boldsymbol{\cdot} v(\boldsymbol{p})\,f(\boldsymbol{p}) + \sum_\alpha s_\alpha \int \sigma_\alpha(\boldsymbol{p}', \boldsymbol{p})\,v(\boldsymbol{p}')\,f(\boldsymbol{p}')\,d\boldsymbol{p}' \tag{10.9}$$

となる．右辺の第 1 項は衝突により $\boldsymbol{p}$ の状態が減る割合，第 2 項は他の状態 $\boldsymbol{p}'$ から $\boldsymbol{p}$ に移ってくる割合である．

（**2**） 縮退した電子系が他種の散乱体と衝突する場合： この場合には，散乱の確率として (10.8) は，

$$s_\alpha\,\sigma_\alpha(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}')\,d\boldsymbol{p}'\,v(\boldsymbol{p})\,f(\boldsymbol{p})\,\{1 - f(\boldsymbol{p}')\} \tag{10.10}$$

のように修正されなければならない．Pauli 原理によって，散乱された電子は，行先の $\boldsymbol{p}'$ という状態が空いている場合にだけ，実際にそこに移ることができる．この制限のため散乱確率が小さくなる効果が (10.10) の最後の因子である．（縮退していな

ければ，$f \ll 1$ であるから，この効果は無視される.）したがって，(10.9) の代りに

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = -\sum_{\alpha} s_\alpha \int \sigma_\alpha(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}')\, v(\boldsymbol{p})\, f(\boldsymbol{p}) \{1 - f(\boldsymbol{p}')\}\, d\boldsymbol{p}' + \sum_{\alpha} s_\alpha \int \sigma_\alpha(\boldsymbol{p}', \boldsymbol{p})\, v(\boldsymbol{p}')\, f(\boldsymbol{p}') \{1 - f(\boldsymbol{p})\}\, d\boldsymbol{p}' \tag{10.11}$$

（**3**） 考える粒子の相互の衝突による場合（古典的）： この場合，$\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2$ なる運動量をもつ 2 個の粒子が衝突して $\boldsymbol{p}_1', \boldsymbol{p}_2'$ の状態に移る確率 $\Phi(\boldsymbol{p}_1, \boldsymbol{p}_2, \boldsymbol{p}_1', \boldsymbol{p}_2')$ なるものが考えられる．したがって，衝突項は

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = -\iiint \Phi(\boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_2\,;\, \boldsymbol{p}_1', \boldsymbol{p}_2')\, f(\boldsymbol{p})\, f(\boldsymbol{p}_2)\, d\boldsymbol{p}_2\, d\boldsymbol{p}_1'\, d\boldsymbol{p}_2' + \iiint \Phi(\boldsymbol{p}_1', \boldsymbol{p}_2'\,;\, \boldsymbol{p}, \boldsymbol{p}_2)\, f(\boldsymbol{p}_1')\, f(\boldsymbol{p}_2')\, d\boldsymbol{p}_1'\, d\boldsymbol{p}_2'\, d\boldsymbol{p}_2 \tag{10.12}$$

という形をもつ．

衝突による分布関数の変化を一般に

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} \equiv \Gamma[f] \tag{10.13}$$

という形に書く．$\Gamma[f]$ は f に対する線形，または非線形のある演算操作をほどこしたものという意味である．衝突によって粒子が発生，消滅，または分裂したりするこ

余談　　**輸送現象の初等理論と Boltzmann 方程式の方法**

初等理論は，局所平衡分布と平均自由時間とを使って，輸送現象のメカニズムから輸送係数を直観的に求めようとするが，厳密な定量的な理論に仕上げることは非常に困難である．これに対し Boltzmann 方程式の方法は，数学的にもかなり厳密に解かれ，実験との定量的な比較にも耐えるが，現象の根底にあるメカニズムを眼前に浮べるにはあまりにも解析的にすぎる．それで近年，平均自由時間という概念が使えるとき，Boltzmann 方程式を解くのと同じことをもう少し直観的にやろうとする pictorial kinetic method が W. Shockley (Phys. Rev. **79**(1950)191)，R. G. Chambers(Proc. Phys. Soc. **65**(1952)458)，R. B. Dingle (Physica **22**(1956)671) たちによって与えられた．しかしメカニズムの分析が真に必要なのは Boltzmann 方程式を立てるときであり，自然界には Boltzmann 方程式の方法が使えない重要な場合がかなりある．最近では，Boltzmann 方程式によらずに，輸送係数を正確に与える統計力学的理論が日本，英国，米国で立てられるに至った．

とがなければ，粒子数は変らないから，

$$\int \Gamma[f]\, d\boldsymbol{p} = 0 \tag{10.14}$$

また，f_e を平衡分布関数とすると，

$$\Gamma[f_e] \equiv 0 \tag{10.15}$$

が成り立たなければならない．なぜならば，衝突は粒子系の平衡を成り立たせるミクロな過程であるからである．

Boltzmann 方程式を用いる運動論の一般的な問題は，(10.9)，(10.11)，(10.12) のような衝突項を含む方程式 (10.5) を与えられた外力 $\boldsymbol{F}$ について，問題に応じた初期条件，境界条件のもとに解くことである．この方程式は一般には微積分方程式であり，しかも (10.9) のような幸運な場合を除いては非線形であるから，厳密な解を求めることは必ずしも容易ではない．しかし平衡状態からあまりはずれていない場合には，(10.15) を考慮して，

$$f = f_e + g \tag{10.16}$$

とおき，平衡からの はずれ g は小さいものと仮定して問題を簡単にすることができる．これにより Boltzmann 方程式は一般に線形の微積分方程式となる．

さらに，衝突項をもっと簡単化して，

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\text{coll.}} = -\frac{f - f_e}{\tau} \equiv -\frac{g}{\tau} \tag{10.17}$$

とおくこともしばしば行われる．ここに τ は定数，または $\boldsymbol{p}$ の関数と見なされる．これは熱平衡からの はずれの減衰（平衡状態への回復の速さ）を表す時間（緩和時間）である．この仮定は厳密ではないが，多くの問題を定性的に考えるのには役立つ．τ は大体，平均自由時間の程度であるが，必ずしもそれと同じではない．

例　　　題

【1】 (5.68) において，(半) 巨視的変数 α が全体の系の十分小さい部分系 I の状態を特長づけるものであるならば，そのゆらぎを定める確率分布は

$$P(\alpha') = C \exp\left\{-\frac{W_{\min}(\alpha^*, \alpha')}{kT^*}\right\}$$

と書けることを示せ．ただし $W_{\min}(\alpha^*, \alpha')$ は部分系 I をそれ以外の部分 II の影響の下に熱平衡状態 α^* から状態 $\alpha^* + \alpha'$ に移すに必要な最小仕事で，T^* は平衡温度，すなわち系 II の温度である．

【解】 合成系 I + II に対しては (5.68) が成り立つ．部分系 I に仕事を加えて，その状態を α^* から $\alpha^* + \alpha'$ に移すとき，全系 I + II の状態は A^* から $A^* + A'$ に移るとすれば，仕事が最小になるのはそれが準静的（または可逆的）に行われるときであるから，

$$W_{\min}(\alpha^*, \alpha') = \int_{A^*}^{A^*+A'} (dU - T\,dS) \qquad (1)$$

ここに U, S は合成系 I + II の内部エネルギーおよびエントロピーで，T は変化の途中での温度である．α' は十分小さい部分系 I に対する変化であるから，全系 I + II からみれば A' は非常に小さいとしてよく，したがって T は状態 A^* での値 T^* で近似してよい．ゆらぎを考えるときには合成系は孤立していると考えるから，状態 $A^* + A'$ は状態 A^* と同じ内部エネルギーの値 E をもつ．このような場合には，（1）は次の形に書ける：

$$W_{\min}(\alpha^*, \alpha') = -T^*\{S(E, N, V, \alpha^* + \alpha') - S(E, N, V, \alpha^*)\} \qquad (2)$$

これを (5.68) に代入すれば，求める結果を得る．

【2】 Maxwell の速度分布則にしたがう希薄気体がある．その分子を半径 a の弾性球と見なすとき，特定の 1 分子が行う相継ぐ二つの衝突間の平均時間（分子の平均自由時間）を求めよ．またその時間に分子が走る平均距離（平均自由行程）を計算せよ．

上の結果を使い，標準状態（0°C，1 atm）にある N_2 気体（$a = 1.90$ Å とする）について数値を出せ．

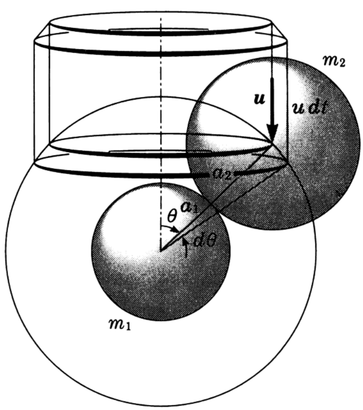
【解】 計算を見やすくするために，質量 m_1 の分子より成る気体と質量 m_2 の分子より成る気体とが混合しているとし，これら分子 m_1, m_2 の衝突を考える．分子の半径をそれぞれ a_1, a_2，速度を $\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2$ とする．2 分子の重心の速度 $\boldsymbol{V}$ および相対速度 $\boldsymbol{u}$ は

$$\boldsymbol{V} = \frac{m_1\boldsymbol{v}_1 + m_2\boldsymbol{v}_2}{m_1 + m_2}, \qquad \boldsymbol{u} = \boldsymbol{v}_2 - \boldsymbol{v}_1 \qquad (1)$$

10 - 2 図に示すような配置での衝突は，気体の単位体積内で単位時間当りに

$$f_1\,d\boldsymbol{v}_1\,f_2\,d\boldsymbol{v}_2 \cdot \pi(a_1 + a_2)^2\{\sin^2(\theta + d\theta) - \sin^2\theta\}\,u \qquad (2)$$

回起こる．f_1, f_2 は Maxwell 分布（(5.100) に分子数密度を掛けたもの）である．（1）より



10 - 2 図

$$m_1\boldsymbol{v}_1^2 + m_2\boldsymbol{v}_2^2 = (m_1 + m_2)\boldsymbol{V}^2 + \mu\boldsymbol{u}^2 \qquad (\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}) \qquad (3)$$

$$dv_1\, dv_2 = \left|\frac{\partial(\boldsymbol{v}_1, \boldsymbol{v}_2)}{\partial(\boldsymbol{V}, \boldsymbol{u})}\right| d\boldsymbol{V}\, d\boldsymbol{u} = d\boldsymbol{V}\, d\boldsymbol{u} \tag{4}$$

が出るから，(2)を衝突が起こりうるすべての場合 $(0 \leqq \theta < \pi/2)$ について積分して，

$$N_{12} = \iint d\boldsymbol{V}\, d\boldsymbol{u}\, n_1 n_2 \frac{(m_1 m_2)^{3/2}}{(2\pi kT)^3} \exp\left\{-\frac{(m_1 + m_2)\boldsymbol{V}^2 + \mu \boldsymbol{u}^2}{2kT}\right\} \times \pi (a_1 + a_2)^2 u \int_0^{\pi/2} 2 \sin\theta \cos\theta\, d\theta$$

$$= n_1 n_2 \left(\frac{\mu}{2\pi kT}\right)^{3/2} \int_0^\infty 4\pi u^2\, du \cdot e^{-\mu u^2/(2kT)} \pi (a_1 + a_2)^2 u$$

$$= 2 n_1 n_2 (a_1 + a_2)^2 \sqrt{\frac{2\pi kT}{\mu}} \tag{5}$$

これが気体の単位体積内で単位時間当りに起こる分子 m_1, m_2 間の衝突の平均回数である．特定の m_1 分子に衝突する平均回数は上式を n_1 で割ればよい．単位時間にこれだけの衝突をするのであるから，衝突の平均の時間間隔は，$m_1 = m_2 = m, n_1 = n_2 = n, a_1 = a_2 = d/2$ として，

$$\tau = \left(4 n\pi d^2 \sqrt{\frac{kT}{\pi m}}\right)^{-1} = \frac{1}{4 n\sigma} \sqrt{\frac{\pi m}{kT}} \tag{6}$$

ただし $\sigma = \pi d^2$ は衝突断面積である．分子がこの時間内に走る距離は

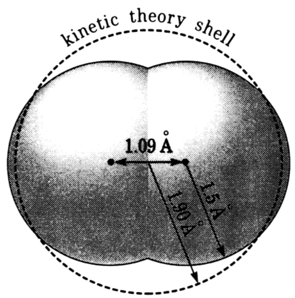
$$l = \tau \bar{v} = \tau \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

$$= \frac{1}{\sqrt{2}\, n\sigma} \tag{7}$$

で評価されよう．

数密度 n は理想気体の状態方程式 $p = nkT$ から求められる．$p = 1\,\mathrm{atm} = 1.013 \times 10^6$ dyn/cm^2, $T = 273\,\mathrm{K}$ では，$n = 2.69 \times 10^{19}\mathrm{cm}^{-3}$．$\sigma = \pi d^2 = 4\pi a^2$ は $a = 1.90 \times 10^{-8}\,\mathrm{cm}$ とすると，$45.4 \times 10^{-16}\,\mathrm{cm}^2$．$N_2$ 分子の質量は，分子量が 28.0 であるから，$m = 28.0 \times 1.660 \times 10^{-24} = 46.5 \times 10^{-24}\,\mathrm{g}$．したがって $\bar{v} = \sqrt{8kT/(\pi m)} = 453\,\mathrm{m/s}$ となる．

まず(7)から平均自由行程を求めると，$l = 5.79 \times 10^{-6} = 5.8 \times 10^{-6}\,\mathrm{cm}$ を得る．平均自由時間 τ はこれを $\bar{v}$ で割ればよいから，$\tau = 1.29 \times 10^{-10}\,\mathrm{s}$ となる．



10 - 3 図　N_2 分子

(注 1)　(7)で与えられる平均自由行程の式は Maxwell の式とよばれるが，平均の速さとして $\bar{v}$ をとるべきであるかどうかは，ここでは明確ではない．

(注 2)　気体内の平均分子間隔 $1/n^{1/3}$ は 0°C，1 atm では $(1/3) \times 10^{-6}\,\mathrm{cm}$ で，上に求めた l はこの 17 倍以上もあることに注意．

(注 3)　N_2 分子の半径として $a = 1.90\,\text{Å}$ をとったが，これは粘性係数，熱伝導係数，拡散係数の実験値から推定される値の平均値であり，実際の分子の大きさ，たとえば原子の van der Waals 半径（N では

1.5Å）と，原子核間距離（N_2 では 1.09Å）から描かれるものとは違う．ここで用いた分子の大きさを kinetic theory shell とよぶ（前頁の図参照）．

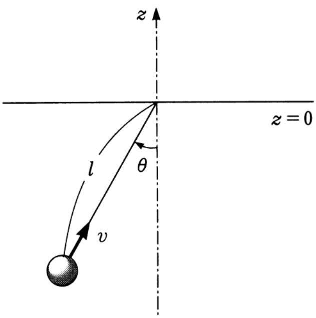
【3】 金属内の電子気体に対し，次の仮定に基づいて熱伝導率を略算せよ：

a） すべての電子は一定の速さ v で運動する．

b） 一定の時間 τ ごとに電子は等方的に散乱される（たとえば金属内の不純物によって）．

c） 散乱直後，各電子は散乱点での電子気体の内部エネルギー u（電子1個当りの）をもつ．

【解】 z 軸方向にゆるい温度勾配があるものとする．温度 $T(z)$ の変化は自由行程 $l=\tau v$ の程度の距離では T 自身に比べて小さいとするのである．内部エネルギー u は温度 T を通じて座標 z の関数となる．この意味で $u(z)$ と書く．



10 - 4 図

平面 $z=0$ の単位面積を通して単位時間に流れるエネルギーが熱流 q であって，熱伝導率 λ は次式で定義される：

$$q=-\lambda\frac{\partial T}{\partial z} \qquad (1)$$

$z=0$ の面を通過する電子は大体自由時間 τ の程度走っているはずであるから，略算のため $z=0$ の面に到達するまでにちょうど τ 時間走ると仮定しよう．軌跡が $-z$ 軸と角 θ をなす電子は，仮定c) により内部エネルギー $u(-l\cos\theta)$ をもつ．温度勾配はゆるいとするから，

$$u(-l\cos\theta)\cong u(0)-l\cos\theta\left(\frac{\partial u}{\partial z}\right)_{z=0} \qquad (2)$$

軌跡が $-z$ 軸と $(\theta,\theta+d\theta)$ 内の角をもつ確率は，仮定b) により $2\pi\sin\theta\,d\theta/(4\pi)$ であるから，電子数密度を n とすると，このような角をもって，平面 $z=0$ の単位面積を単位時間に通過する電子数は次式で与えられる：

$$nv\cos\theta\frac{1}{2}\sin\theta\,d\theta \qquad (3)$$

したがって（3）に（2）を掛けて，θ について 0 から π まで積分すれば，$z=0$ の面を通る正味のエネルギーの流れ，すなわち熱流が出る：

$$q=-\frac{n}{2}vl\frac{\partial u}{\partial z}\int_0^\pi\cos^2\theta\sin\theta\,d\theta=-\frac{1}{3}nvl\frac{\partial u}{\partial z} \qquad (4)$$

$\partial u/\partial z=(\partial u/\partial T)\cdot\partial T/\partial z$ で，$\partial u/\partial T$ は電子1個当りに直した熱容量であるから，n を掛けると，気体の単位体積当りの熱容量 C になる．ゆえに（4）を（1）と比べて，

$$\lambda=\frac{1}{3}Cvl \qquad (5)$$

（注） 電流が流れない条件が必要であるが，（3）を 0 から π まで積分してわかるように，

これは満たされている．しかしこのためには圧力 p が一定になっていなければならない．温度 T が z の関数であるから，n もそうでなければならない．u は一般に n と T の関数になるから，$\partial u/\partial z$ に出てくる熱容量はいかなるものであるかあいまいである．

強く縮退した電子気体ではこの問題のモデルはかなり良い近似になる．

【4】 温度 T の一様な金属がある．その中の十分強く縮退した伝導電子に対する Boltzmann 方程式を

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} - e\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = -\frac{f-f_0}{\tau}$$

の形に仮定して，電気伝導率を計算せよ．ただし $-e$ は電子の電荷，$\boldsymbol{p}$ は運動量．平衡分布 f_0 は電子のエネルギーを $\varepsilon=\varepsilon(\boldsymbol{p})$ とし，Fermi 分布 $f_0(\varepsilon)$ で与えられる．電場 $\boldsymbol{E}$ は一定で場所によらないとする．緩和時間 τ は ε と温度 T だけの関数とする（直接 $\boldsymbol{p}$ にはよらない）．

特に $\varepsilon(\boldsymbol{p})=\boldsymbol{p}^2/(2m^*)$ の形のときの値を計算せよ．m^* は実効質量である．

【解】 電流密度 $\boldsymbol{j}$ を電場に比例する項まで求めればよい．定常で一様としているから，Boltzmann 方程式は

$$-e\boldsymbol{E}\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = -\frac{f-f_0}{\tau} \tag{1}$$

となるが，$\boldsymbol{E}$ の 1 次の項まで求めるには，左辺の f に f_0 を代入すればよい（$\boldsymbol{E}=0$ のときの解，すなわち第 0 近似は $f=f_0$）．f_0 は ε の関数であることに注意して，

$$f = f_0 + \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\tau e\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E} \tag{2}$$

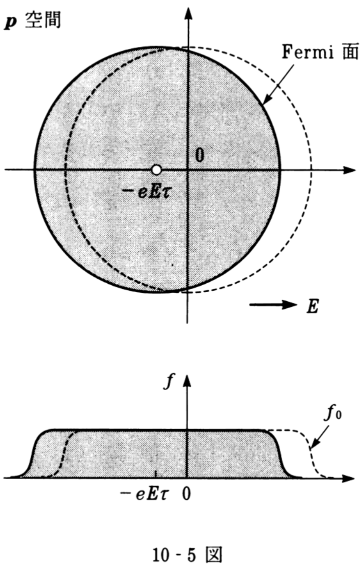
$$\left(\because\ \frac{\partial \varepsilon}{\partial \boldsymbol{p}} = \boldsymbol{v} = \text{速度}\right)$$

電流密度は (2) に $-e\boldsymbol{v}$ を乗じて，運動量について積分して求まる：

$$\boldsymbol{j} = -e\int \boldsymbol{v}f\,\frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} = e^2\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\tau\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E}\,\frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} \tag{3}$$

$d\boldsymbol{p}=dp_x\,dp_y\,dp_z$ で，2 は電子のスピンによる重率である．電気伝導率テンソルの成分はしたがって

$$\sigma_{\alpha\beta} = e^2\int \tau v_\alpha v_\beta\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} = e^2\int \tau\,\overline{v_\alpha v_\beta}\left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right)D(\varepsilon)\,d\varepsilon \quad (\alpha,\beta = x,y,z) \tag{4}$$



10 - 5 図

となる．$D(\varepsilon)$ は伝導帯の状態密度で，$\overline{v_\alpha v_\beta}$ はエネルギー ε の面上での $v_\alpha v_\beta$ 平均値を示す．

電子系が十分強く縮退しているときには，$-\partial f_0/\partial\varepsilon$ は $\varepsilon=\mu$（μ は化学ポテンシャル）のところに鋭い極大をもつから，（4）を次式で近似してよい：

$$\sigma_{\alpha\beta}=e^2\,\tau(\mu)\,\overline{v_\alpha v_\beta}^F\,D(\mu) \tag{5}$$

ここに $\overline{v_\alpha v_\beta}^F$ は Fermi 面 $\varepsilon=\mu$ 上での $\overline{v_\alpha v_\beta}$ の値である．

$\varepsilon(\boldsymbol{p})=\boldsymbol{p}^2/(2m^*)$ の場合には，$\boldsymbol{v}=\boldsymbol{p}/m^*$，$\overline{v_\alpha v_\beta}=\delta_{\alpha\beta}\overline{v^2}/3=\delta_{\alpha\beta}2\varepsilon/(3m^*)$，$D(\varepsilon)=\sqrt{2\varepsilon}\,m^{*3/2}/(\pi^2\hbar^3)$ であるから，

$$\sigma=\frac{e^2}{3}\tau(\mu)\frac{(2m^*\mu)^{3/2}}{m^*\pi^2\hbar^3}=\frac{ne^2}{m^*}\tau(\mu) \tag{6}$$

となる．$n=(2m^*\mu)^{3/2}/(3\pi^2\hbar^3)$ は電子数密度である．

（注）（2）によれば，電流は Fermi 分布の中心が運動量空間でずれることによって生ずることがわかる．これは $\varepsilon(\boldsymbol{p})=\boldsymbol{p}^2/(2m^*)$ の場合に最もわかりやすい：

$$\begin{aligned} f &\cong f_0(\varepsilon+\tau e\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E}) \\ &\cong f_0\left(\frac{1}{2m^*}|\boldsymbol{p}+\tau e\boldsymbol{E}|^2\right) \end{aligned} \tag{7}$$

$-e\boldsymbol{E}\tau$ が中心の ずれを与える（10－5 図参照）．

演 習 問 題

〔A〕

【1】 一様な大きな体系の中に一定質量（一定分子数）をもつ一部分をとり，その部分における熱力学的変数 (α) のゆらぎを考えるのに例題［1］の結果を用いることができる．

（i） α の平衡値 α^* からの はずれ α' の確率分布は，α' があまり大きくない場合には正規分布（Gauss 分布）で与えられるが，その分布は一般に

$$P(\alpha')=C\exp\left[\frac{1}{2kT^*}(\varDelta p\,\varDelta V-\varDelta T\,\varDelta S)\right]$$

なる形に書かれることを示せ．ここに T^* は平衡温度である．（ヒント：（3.32 b）を見よ．）

（ii） 特に α として V, T をとり，$\overline{\varDelta V^2}$, $\overline{\varDelta V\,\varDelta T}$, $\overline{\varDelta T^2}$ を求めよ．

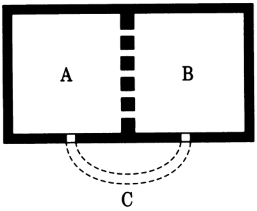
（iii） $\overline{\varDelta p^2}$ を求めよ．

【2】 前問において，その部分に対し，他の部分を一定温度 T^*，一定圧力 p^* をもつ外界とみて，その部分のエネルギー E と体積 V の分布を，§5.13 の $T-p$ 分布で考えることができる．これによって前問の（i）を導け．また $\overline{\varDelta E^2}$, $\overline{\varDelta V^2}$, $\overline{\varDelta E\,\varDelta V}$ を求めよ．

【3】 2成分溶液中に，一定の数 N_0 個の溶媒分子を含む一小部分を考える．この部分に含まれる溶質分子数 N_1 のゆらぎを論じ，希薄溶液に適用して そのゆらぎと浸透圧との関係

を導け．ただし，温度は一定とし，そのゆらぎは考えない．（ヒント：問題［1］にならい，N_1 の変化を考えるか，または同じことであるが，T - μ 分布を用いよ．）

【4】 右図のように容器の中に，多数の細孔をもつ壁（たとえば素焼きの板）を入れて，器内を 2 室 A，B に分けてある．2 室に同一理想気体をつめ，絶対温度をそれぞれ T_A, T_B に保つとき，定常状態では 2 室の圧力 p_A, p_B は



$$\frac{p_A}{p_B} = \sqrt{\frac{T_A}{T_B}}$$

を満たすことを示せ．ただし，気体は十分希薄であるとする．

また図のように管 C で 2 室を連絡して，2 室の圧力が等しくなるようにすれば，どうなるか．

（ヒント：細孔を通して流れる気体のバランスを考えよ．）

【5】 希薄気体に対し，次の仮定に基づいて粘性係数（shear viscosity）を略算せよ：

a） すべての分子は一定の速さで熱運動をする．

b） 一定時間 τ ごとに分子間衝突が起こり，各分子は等方的に散乱される．

c） 衝突直後の分子の平均速度は，散乱点での気体の流速 V に等しい．

（ヒント：分子の速度は熱運動によるものと流速とのベクトル的合成である．異なる流速の層の間に運動量の輸送が行われることが粘性力の原因である．これを例題［3］にならって計算せよ．）

【6】 温度 T，圧力 p なる希薄気体中に，気体分子の平均自由行程より寸法の小さい鏡が非常に細い糸で吊してある．この小鏡が角速度 ω で回転するとき，気体から受ける偶力のモーメントは $-\zeta\omega$ の形で表され，摩擦係数 ζ は次式で与えられることを示せ：

$$\zeta = \frac{2m\bar{v}pI}{\sigma kT}, \qquad \bar{v} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$$

I は鏡の慣性モーメント，σ は鏡の面密度で，m は気体分子の質量である．

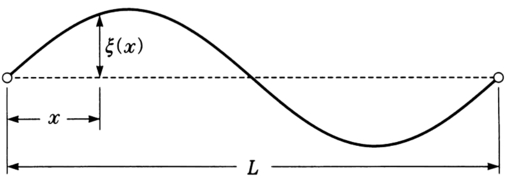
【7】 金属内の電子は一定の時間 τ ごとに等方的に散乱される（たとえば金属内の不純物によって）と仮定して，電場の中での電子の平均速度を計算し，これによって電気伝導率を求めよ．

【8】 半導体の縮退していない伝導電子に対しては，例題［4］の Boltzmann 方程式で f_0 を Maxwell - Boltzmann 分布としてよい．$\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/(2m^*)$, $\tau = A|\boldsymbol{v}|^s$ ($A > 0, s > -7$ は定数）と仮定して電気伝導率を計算せよ．

【9】 例題［4］に取扱った問題で，一様な静磁場 $\boldsymbol{H}$ がかけられているときの電気伝導率テンソルを求めよ．ただし $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/(2m^*)$ （m^* は実効質量）とせよ．

〔B〕

【10】 まっすぐに張った弦の各点のふれのゆらぎの平均を求めよ．ただし弦は固定点の間に張力一定となるように張られているものとし，またふれは弦の長さに比べ小さいとせよ．（ヒント： ふれ $\xi(x)$ を Fourier 級数に展開し，展開係数 $A_1, A_2, \cdots$ を変位の座標と考えよ．）



【11】 あるマクロな大きさの領域 V_A の中に存在する流体の分子数 N_A につき，

$$\langle (N_A - \langle N_A \rangle)^2 \rangle = \langle N_A \rangle \left\{ 1 + n \int [g(R) - 1] \, d\boldsymbol{R} \right\}$$

なる関係があることを示せ．ただし n は粒子数密度，$g(R)$ は (9.36) に定義された 2 粒子の位置相関関数である．これよりまた次式を示せ：

$$n \int \{g(R) - 1\} \, d\boldsymbol{R} = nkT\kappa_T - 1 \qquad (\kappa_T = \text{等温圧縮率})$$

【12】 x 軸上で，τ 時間ごとに $+a$ または $-a$ の変位を等確率で行いながら，移動する粒子がある．xa から出発して，$t = n\tau$ 時間後に ya に到達する確率を $P_n(x|y)$ とすると，これは次の Smoluchowski の方程式を満たす：

$$P_n(x|y) = \sum_{z=-\infty}^{\infty} P_{n-1}(x|z) \, P_1(z|y) \qquad (n \geqq 1)$$

ただし

$$P_1(x|y) = \frac{1}{2} \delta_{y,x-1} + \frac{1}{2} \delta_{y,x+1}, \qquad P_0(x|y) = \delta_{x,y}$$

この方程式を解いて $P_n(x|y)$ を求めよ．特に n 大なるときの漸近形はどうなるか．（ヒント： $\sum_{y=-\infty}^{\infty} P_n(x|y) \, \xi^y = Q_n(\xi)$ とおき，Q_n に対する方程式として解き，Q_n の ξ に対する展開係数として $P_n(x|y)$ を求めよ．）

【13】 温度 T の流体中に浮遊する質量 m の微粒子（たとえばコロイド粒子）の運動のある方向への射影は，次の運動方程式から定まる：

$$m\frac{dv}{dt} = -\zeta v + F(t)$$

ここに v は速度，ζ は摩擦係数，$F(t)$ は流体分子から受ける力の絶えず変動する部分（揺動力）である．これを確率変数とみて，

$$\overline{F(t)} = 0\,, \qquad \overline{F(t)\,F(t')} = 2\zeta kT\ \delta(t - t')$$

なる平均値および相関関数をもつと仮定する．これから微粒子の速度の平均および相関関数を定めよ．また十分長い時間隔（$\gg m/\zeta$）での変位の平均 2 乗を求めよ．（ヒント： 上の微分方程式を解き，v を F によって表せ．）

（注） 上の微粒子の運動方程式を **Langevin の式**といい，このような微粒子の熱運動を **Brown 運動**とよぶ．

【14】 例題［4］の Boltzmann 方程式で，電場がなく，一様な温度勾配（時間的に不変）があるときを考察し，熱伝導率を計算せよ．ただし $\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/2m^*$（$m^*$ は実効質量），$\tau = Av^s\,(A > 0, s > -7$ は定数）とする．

〔C〕

【15】 温度 T で熱平衡にある希薄気体中を一定速度で飛行する球体がある．その半径は気体分子の半径に比べては非常に大きいが，分子の平均自由行程に比べては小さいとき，球体が受ける抵抗を計算せよ．ただし分子は球体に衝突するとき，滑らかな球として，完全弾性衝突をするものとする．

【16】 粘性係数 η の流体中に置かれた分子（有効半径 a の球と見なす）が永久電気 2 重極モーメント μ をもつとすれば，電場 $E(t)$ 内に置かれたとき，2 重極モーメントの配向分布 $f(\theta, \varphi, t)$ の時間的変化を定める式は次の形である：

$$\frac{\partial f}{\partial t} = \frac{B}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left\{\sin\theta\left(\frac{\partial f}{\partial\theta} + \frac{\mu\,E(t)\sin\theta}{kT}f\right)\right\} + \frac{B}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}$$

(θ, φ) は電場の方向を軸とする極座標の角で，分子の方向の拡散を表す拡散係数 B は $kT/(8\pi\eta a^3)$ で与えられるとする．T は流体の温度で，$|\mu\,E(t)| \ll kT$ とする．複素誘電率を求めよ．

（ヒント： 電気変位 $D(t)$ が電場 $E(t)$（十分の過去でゼロとなるものとする）の 1 次式として，

$$D(t) = \varepsilon_\infty E(t) + \int_{-\infty}^{t}\varphi(t - t')\,E(t')\,dt'$$

の形に与えられるとき，$\varphi(t)$ を緩和関数とよび，その Fourier 変換

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \int_0^\infty \varphi(t)\,e^{-i\omega t}\,dt$$

を**複素誘電率**という．上の方程式から f を解き，電気分極を計算せよ.）

【17】 希薄気体の Boltzmann 方程式が

$$\frac{\partial f}{\partial t}+v_x\frac{\partial f}{\partial x}+v_y\frac{\partial f}{\partial y}+v_z\frac{\partial f}{\partial z}=-\frac{f-f_0}{\tau}$$

の形をもつとき，粘性係数および熱伝導係数を定める式を導け．f_0 は局所平衡分布で，流速 $\boldsymbol{V}(\boldsymbol{x})$ の周りに広がる Maxwell 分布で，局所分子数密度 $n(\boldsymbol{x})$，局所温度 $T(\boldsymbol{x})$ に対応するものとする．$\boldsymbol{x}=(x, y, z)$ は位置ベクトル，$\boldsymbol{v}=(v_x, v_y, v_z)$ は速度ベクトルである．緩和時間 τ は $|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{V}|$ の関数であるが，特に $\tau=A|\boldsymbol{v}-\boldsymbol{V}|^s$（$A>0, s>-9$ は定数）の形として値を求めよ．

【18】 希薄気体があり，その分子内の電子は一つの調和振動子で表現されるものとする．分子内での電子の座標を $\boldsymbol{x}$，運動量を $\boldsymbol{p}$ とすると，分子間の衝突がないとき，その運動は

$$\frac{d\boldsymbol{x}}{dt}=\frac{\boldsymbol{p}}{m},\qquad \frac{d\boldsymbol{p}}{dt}=-m\omega_0{}^2\boldsymbol{x}-e\,\boldsymbol{E}(t)$$

で定められる．m は質量，$-e$ は電荷，$\boldsymbol{E}(t)$ は外部電場，ω_0 は固有角振動数である．分子間の衝突は平均自由時間 τ をもって行われ，衝突の直後分子内の電子分布は与えられた分布 $f_0(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$ に一致するものと仮定して，電子分布 $f(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$ を衝突の起こる時刻について平均したもの $\bar{f}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$ は

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial t}+\frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{x}}+\{-m\omega_0{}^2\boldsymbol{x}-e\,\boldsymbol{E}(t)\}\cdot\frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{p}}=-\frac{\bar{f}-f_0}{\tau}$$

にしたがうことを示せ．

【19】 電子系の Boltzmann 方程式における衝突項が (10.9) で表されるものとして，

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)_{\mathrm{coll.}}=-Df=-f(\boldsymbol{v})\int W(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')\,d\boldsymbol{v}'+\int W(\boldsymbol{v}', \boldsymbol{v})\,f(\boldsymbol{v}')\,d\boldsymbol{v}'$$

と書いて，f に対する演算子 D を定義する．$W(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}')\,d\boldsymbol{v}'$ は $\boldsymbol{v}$ の速度の電子が $\boldsymbol{v}'$ と $\boldsymbol{v}'+d\boldsymbol{v}'$ の間の速度に移る確率（単位時間当り）を表す（簡単のため，散乱によってエネルギーは変らないとする）．$t=-\infty$ では $\boldsymbol{E}=0$ で，電子系は平衡分布 f_0 にあったとして，$\boldsymbol{E}(t)$ が任意に与えられた場合，$\boldsymbol{E}$ の 1 次の項までをとる近似において時間を含む Boltzmann 方程式を形式的に解き，時刻 t における電流が一般的に

$$j_i(t)=\sum_l\int_{-\infty}^{t}E_l(t')\,dt'\,\Phi_{li}(t-t')\qquad (i, l \text{ は } x, y, z \text{ 成分を表す})$$

なる形に与えられること，しかも

$$\Phi_{li}(t)=\langle j_i(t)\,j_l(0)\rangle/kT$$

であることを示せ．ここに $\langle j_i(t)\,j_l(0)\rangle$ は平衡状態で導体の中にゆらぎとして生ずる電流の時間的相関を表す．この結果を用い，静的伝導率および動的伝導率をこの相関関数によって表せ．

問　題　解　答

【1】（i）変化 α' にともなう U, S, V の変化を $\Delta U, \Delta S, \Delta V$ とすると，最小仕事は (2.24) にあるように

$$W_{\min} = \Delta U - T^* \Delta S + p^* \Delta V \tag{1}$$

ここに T^*, p^* は平衡の温度，および圧力である．ここで§3.8と同様，ΔU を $\Delta S, \Delta V$ について展開すると，

$$\Delta U = T^* \Delta S - p^* \Delta V + \frac{1}{2}\left\{\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^*(\Delta S)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^*\Delta S\,\Delta V + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)^*(\Delta V)^2\right\} \tag{2}$$

ここに＊を付けたのは平衡値を意味する．

$$\Delta T = \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial S}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2}\right)^*\Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V\,\partial S}\right)^*\Delta V$$

$$-\Delta p = \Delta\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right) = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial S\,\partial V}\right)^*\Delta S + \left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)^*\Delta V$$

を（2）に入れ，それを（1）に入れると

$$W_{\min} = \frac{1}{2}(\Delta T\,\Delta S - \Delta p\,\Delta V) \tag{3}$$

これを例題［1］の式に入れれば，

$$P(\alpha') = C\exp\left[\frac{1}{2kT^*}(\Delta p\,\Delta V - \Delta T\,\Delta S)\right] \qquad (C = \text{規格化定数}) \tag{4}$$

（ii）（3）を $\Delta T, \Delta V$ の2次式として表せばよい．それには

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^*\Delta V + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^*\Delta T, \qquad \Delta S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^*\Delta V + \frac{C_V{}^*}{T^*}\Delta T \tag{5}$$

(Maxwellの関係式 $(\partial S/\partial V)_T = (\partial p/\partial T)_V$ を，また $(\partial S/\partial T)_V = C_V/T$ を用いた）を（3）に入れると $\Delta V\,\Delta T$ の項は消えるから，（4）は

$$P(\Delta V, \Delta T) = C\exp\left[\frac{1}{2kT^*}\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T^*(\Delta V)^2 - \frac{C_V{}^*}{2kT^{*2}}(\Delta T)^2\right] \tag{6}$$

となる．ゆえに ΔV と ΔT は独立であって（$\overline{\Delta V\,\Delta T} = 0$），

$$\overline{(\Delta V)^2} = -kT^*\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T^* = -kT^*V\kappa_T \qquad (\kappa_T = \text{等温圧縮率}) \tag{7a}$$

$$\overline{(\Delta T)^2} = kT^{*2}/C_V{}^* \tag{7b}$$

（iii）変数として p のほかに何をとるかによって計算が面倒にも簡単にもなる．p と S とを選ぶと，Maxwellの関係式 $(\partial V/\partial S)_p = (\partial T/\partial p)_S$（エンタルピー H の微係数 $(\partial H/\partial S)_p = T, (\partial H/\partial p)_S = V$ から出る）によって，（5）と同様に $\Delta V, \Delta T$ を $\Delta p, \Delta S$ で表して（3）に入れると，$\Delta p\,\Delta S$ の項が幸いに消え，（4）は

$$P(\Delta p, \Delta S) = C'\exp\left\{\frac{1}{2kT^*}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S^*(\Delta p)^2 - \frac{1}{2kC_p{}^*}(\Delta S)^2\right\} \tag{8}$$

の形になる．したがって

$$\overline{(\Delta p)^2} = -\,kT^*\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S^* = \frac{kT^*}{V^*\kappa_S} \qquad (\kappa_S = \text{断熱圧縮率}) \tag{9}$$

(注) p, S の代りにたとえば p, T (または p, V) をとっても計算はできる．しかしその場合 $\Delta p\,\Delta T$ (または $\Delta p\,\Delta V$) の項が消えない．

【2】 状態密度を $\Omega(E, V)$，したがってエントロピーを $S = k\log\Omega(E, V)$ とすれば，(5.76) により，E, V の分布は

$$P(E, V) = C\exp\left[-\frac{1}{kT^*}(E + p^*V)\right]\Omega(E, V) = C\exp\left[-\frac{1}{kT^*}(E + p^*V - T^*S)\right] \tag{1}$$

で与えられる．E, V の平衡値 E^*, V^* はexp の中の関数が E, V について極大となる条件で

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T^*}, \qquad \frac{\partial S}{\partial V} = \frac{p^*}{T^*} \tag{2}$$

で定まる．$E = E^* + \Delta E$, $V = V^* + \Delta V$ とおいて，$\Delta E, \Delta V$ の 2 次までをとると，(1)は

$$P(\Delta E, \Delta V) = C'\exp\left[\frac{1}{2k}\left\{\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\right)^*(\Delta E)^2 + 2\left(\frac{\partial^2 S}{\partial E\,\partial V}\right)^*\Delta E\,\Delta V + \left(\frac{\partial^2 S}{\partial V^2}\right)^*(\Delta V)^2\right\}\right] \tag{3}$$

を与える．この exp の中は前問の場合と同様，$T^{-1} = \partial S/\partial E$, $p/T = \partial S/\partial V$ により

$$\Delta E\,\Delta\frac{1}{T} + \Delta V\,\Delta\frac{p}{T} = \frac{1}{T^*}\left(\Delta p\,\Delta V - \frac{p^*}{T^*}\Delta T\,\Delta V - \frac{1}{T^*}\Delta T\,\Delta E\right)$$
$$= \frac{1}{T^*}(\Delta p\,\Delta V - \Delta T\,\Delta S) \tag{4}$$

と書き変えられる．次に，$\Delta E, \Delta V$ に関する (3) の正規分布について，共分散の行列はこの解の (注) によって，

$$\begin{pmatrix} \overline{\Delta E^2} & \overline{\Delta E\,\Delta V} \\ \overline{\Delta V\,\Delta E} & \overline{\Delta V^2} \end{pmatrix} = k\begin{pmatrix} -\dfrac{\partial^2 S}{\partial E^2} & -\dfrac{\partial^2 S}{\partial E\,\partial V} \\ -\dfrac{\partial^2 S}{\partial V\,\partial E} & -\dfrac{\partial^2 S}{\partial V^2} \end{pmatrix}^{-1} = k\begin{pmatrix} -\dfrac{\partial\theta}{\partial E} & -\dfrac{\partial\theta}{\partial V} \\ -\dfrac{\partial\pi}{\partial E} & -\dfrac{\partial\pi}{\partial V} \end{pmatrix}^{-1} \tag{5}$$

である．ここに $\theta = 1/T$, $\pi = p/T$．以下 p, T 等の値はすべて平衡値であるが＊を省く．(5) はヤコビアンについての公式を用いて次のように計算される ($\partial\theta/\partial V = \partial\pi/\partial E$)：

$$(5)\text{ の右辺} = \frac{k}{\dfrac{\partial(\theta, \pi)}{\partial(E, V)}}\begin{pmatrix} -\dfrac{\partial\pi}{\partial V} & \dfrac{\partial\theta}{\partial V} \\ \dfrac{\partial\pi}{\partial E} & -\dfrac{\partial\theta}{\partial E} \end{pmatrix}$$

$$= k\,\frac{\partial(E, V)}{\partial(\theta, \pi)}\begin{pmatrix} -\dfrac{\partial\pi}{\partial V} & \dfrac{\partial\theta}{\partial V} \\ \dfrac{\partial\pi}{\partial E} & -\dfrac{\partial\theta}{\partial E} \end{pmatrix} = k\begin{pmatrix} -\left(\dfrac{\partial E}{\partial\theta}\right)_\pi & -\left(\dfrac{\partial E}{\partial\pi}\right)_\theta \\ -\left(\dfrac{\partial V}{\partial\theta}\right)_\pi & -\left(\dfrac{\partial V}{\partial\pi}\right)_\theta \end{pmatrix} \tag{6}$$

($(\partial E/\partial\pi)_\theta = -(\partial V/\partial\theta)_\pi$)．ここで

$$\frac{\partial(E, V)}{\partial(\theta, \pi)}\left(\frac{\partial\pi}{\partial V}\right)_E = \frac{\partial(E, V)}{\partial(\theta, \pi)}\frac{\partial(\pi, E)}{\partial(V, E)} = \frac{\partial(E, \pi)}{\partial(\theta, \pi)} = \left(\frac{\partial E}{\partial\theta}\right)_\pi$$

等の計算をした．(6) からすぐに，

$$\overline{\varDelta V^2} = -k\left(\frac{\partial V}{\partial(p/T)}\right)_T = -kT\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{7}$$

$$\begin{aligned}\overline{\varDelta E\,\varDelta V} &= -k\left(\frac{\partial E}{\partial \pi}\right)_\theta = -kT\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T = kT\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \\ &= kT\left\{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\right\}\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = kT\left\{T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p + p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\} \end{aligned} \tag{8}$$

また

$$\begin{aligned}\overline{\varDelta E^2} &= -k\left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_\pi = k\left(\frac{\partial \pi}{\partial \theta}\right)_E\Big/\left(\frac{\partial \pi}{\partial E}\right)_\theta \\ &= kT\left\{p - T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E\right\}\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_T = kT\left\{p\left(\frac{\partial E}{\partial p}\right)_T + T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p\right\}\end{aligned}$$

のように書き変えられる．ここで

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p = \frac{\partial(E, p)}{\partial(T, V)}\Big/\frac{\partial(T, p)}{\partial(T, V)} = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V\Big/\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T$$

および（8）の計算のときの $(\partial E/\partial p)_T$ の式を用いると，

$$\overline{\varDelta E^2} = kT\left\{TC_V - \left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T^2\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\right\} \tag{9}$$

が得られる．$(\partial E/\partial V)_T$ はもちろん (3.21 b) で表される．

（注）　**多次元正規分布の共分散行列**：　2 次元正規分布については公式

$$\iint \exp\left[-\frac{1}{2}(ax^2 + 2bxy + cy^2)\right] dx\, dy = \frac{2\pi}{\sqrt{ac - b^2}}$$

$\left(ax^2 + 2bxy + cy^2 = a\left(x + \frac{b}{a}y\right)^2 + \left(c - \frac{b}{a}\right)y^2\right.$ として x, y の順で積分せよ$\Big)$ から $\langle x^2\rangle$, $\langle xy\rangle, \langle y^2\rangle$ を容易に求めることができる（上の公式の対数を a, b, c で微分すればよい）．すなわち

$$\begin{pmatrix}\langle x^2\rangle & \langle xy\rangle \\ \langle xy\rangle & \langle y^2\rangle\end{pmatrix} = \frac{1}{ac - b^2}\begin{pmatrix} c & -b \\ -b & a\end{pmatrix} \tag{10}$$

もっと一般に n 次元正規分布

$$P(x_1, \cdots, x_n) = C\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_j^n\sum_k^n a_{jk}x_jx_k\right) \tag{11}$$

について平均値 $\langle x_jx_k\rangle$ で作った行列（$\langle x_jx_k\rangle$）を共分散行列という．これを求めるために

特性関数：　$G(\xi_1, \cdots, \xi_n) \equiv \left\langle \exp\left(i\sum_{j=1}^n \xi_jx_j\right)\right\rangle$

$$= C\int\cdots\int \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_j^n\sum_k^n a_{jk}x_jx_k + i\sum_j^n \xi_jx_j\right)dx_1\cdots dx_n \tag{12}$$

を考える．(12) の積分は第 6 章問題［30］の解の（1）に与えられているもので，

$$G = C\frac{(2\pi)^{n/2}}{[\det A]^{1/2}}\exp\left(-\frac{1}{2}\sum_j\sum_k A_{jk}{}^{-1}\xi_j\xi_k\right)$$

ここで $\xi_1 = \cdots = \xi_n = 0$ とすれば，（8）から $G = 1$ となるべきであるから，規格化定数 C はこの因数と打消す．したがって

$$G(\xi_1, \cdots, \xi_n) = \exp\left(-\frac{1}{2}\sum_j\sum_k A_{jk}{}^{-1}\xi_j\xi_k\right) \tag{13}$$

$A_{jk}{}^{-1}$ は行列 $(a_{jk}) = A$ の逆行列 A^{-1} の jk 要素である．(12)を ξ について微分すると，

$$\langle x_j x_k\rangle = \frac{1}{i^2}\left(\frac{\partial^2 G}{\partial\xi_j\,\partial\xi_k}\right)_{\xi_1=\cdots=\xi_n=0}$$

であることがわかる．これにより $\langle x_j x_k\rangle = A_{jk}{}^{-1}$，すなわち

$$(\langle x_j x_k\rangle) = A^{-1} \tag{14}$$

【3】 問題［1］では分子数の変化を考えなかったが，これを考慮すると

$$W_{\min} = \varDelta U - T\,\varDelta S + p\,\varDelta V - \mu_1\,\varDelta N_1 \tag{1}$$

μ_1, N_1 は溶質分子の化学ポテンシャルおよび分子数．問題［1］と同様に変形すれば，

$$W_{\min} = \frac{1}{2}(\varDelta T\,\varDelta S - \varDelta p\,\varDelta V + \varDelta\mu_1\,\varDelta N_1) \tag{2}$$

いま $\varDelta T = 0$ とし，$\varDelta p, \varDelta N_1$ についてこれを書き直すと，Maxwell の関係式 $(\partial V/\partial N_1)_{T,p} = (\partial\mu_1/\partial p)_{T,N_1}$（$V = (\partial G/\partial p)_{T,N_1}$, $\mu_1 = (\partial G/\partial N_1)_{T,p}$ から出る）により $\varDelta p\,\varDelta N$ の項は消えて，(2) は

$$W_{\min} = \frac{1}{2}\left\{-\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}(\varDelta p)^2 + \left(\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,p}(\varDelta N_1)^2\right\} \tag{3}$$

となる．したがって $\varDelta N_1$ については

$$P(\varDelta N_1) = C\exp\left[-\frac{1}{2kT}\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,p}(\varDelta N_1)^2\right] \tag{4}$$

という正規分布が得られる．(p, μ_1 を一定とした外界に接する系と考えて，カノニカル分布 $\exp\left[-\frac{1}{kT}\{F(T, V) + pV - \mu_1 N_1\}\right]$ をとり，問題［2］と同様にやってもよい．ここの (2) もすぐに出るし，(4) もすぐ出せる．) (4) から

$$\overline{(\varDelta N_1)^2} = kT\Big/\left(\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1}\right)_{T,p} \tag{5}$$

一方，Gibbs - Duhem の関係 (3.12) から

$$\begin{aligned}\frac{\partial\mu_1}{\partial N_1} &= -\frac{N_0}{N_1}\frac{\partial\mu_0}{\partial N_1} = -\frac{N_0}{N_1}\frac{\partial}{\partial N_1}(kT\log a_0)\\ &= \frac{N_0}{N_1}\frac{\bar V_0}{N_A}\frac{\partial\pi}{\partial N_1} \cong \frac{\bar V_0}{N_A N_0 x}\frac{\partial\pi}{\partial x}\end{aligned} \tag{6}$$

ここに N_A = Avogadro 数，$\bar V_0$ = 溶媒 1 mol の体積，x = モル分率 $\cong N_1/N_0$，π = 浸透圧である．ここには (4.42) および浸透圧の公式（第 4 章 例題［6］参照）を用いた．これを (5) に入れれば

$$\overline{(\varDelta N_1)^2} = RTN_0 x\Big/\left(\bar V_0\frac{\partial\pi}{\partial x}\right) \tag{7}$$

（注） 光散乱の実験 ： 溶液の中でここに考えたような濃度のゆらぎがあれば，それによって屈折率がゆらぎ，そのため光の散乱が起こる．これは濁りとして観測される．屈折率を ν とし，$\nu = \nu_0 + \varDelta\nu$,

$$\varDelta\nu = \frac{\partial\nu}{\partial x}\varDelta x = \frac{1}{N_0}\left(\frac{\partial\nu}{\partial x}\right)_0\varDelta N_1$$

として，$\overline{(\varDelta\nu)^2}$ の平均を（7）によって求めると，

$$\overline{(\varDelta\nu)^2}=\frac{1}{N_0^2}\left(\frac{\partial\nu}{\partial x}\right)_0^2\overline{(\varDelta N_1)^2}=\frac{RT}{N_0}\left(\frac{\partial\nu}{\partial x}\right)_0^2 x\Big/\left(\bar{V}_0\frac{\partial\pi}{\partial x}\right)$$

$$\cong\frac{1}{V}\left(\frac{\partial\nu}{\partial x}\right)_0^2 M_0RTx\Big/\left(\rho N_A\bar{V}_0\frac{\partial\pi}{\partial x}\right)\qquad(8)$$

ここに V はその部分の体積，ρ は密度，M_0 は溶媒の分子量である．散乱の強さを表す濁り度 τ なるものを定義すると，τ は $V\overline{(\varDelta\nu)^2}$ に比例する．したがって，濃度の関数として τ および $\partial\nu/\partial x$ を測定すると，$\partial\pi/\partial x$ がわかる．特に，重量濃度 c ($\cong M_1x/\bar{V}_0$, $M_1=$ 溶質の分子量）によって π を表すと，

$$\frac{\partial\pi}{\partial c}=\frac{RT}{M_1}+\alpha c+\beta c^2+\cdots\qquad(\alpha,\beta\text{ は定数})$$

であるから，分子量 M_1 を知ることができる．これは，特に高分子溶液に対して用いられる重要な方法である（斎藤信彦：「高分子物理学」（裳華房）155 頁参照）．

【4】 断面積 S の孔に単位時間に入射する分子数は，S の外向き法線方向を x 軸にとり，分子の速度成分を（v_x, v_y, v_z），質量を m とすると，Maxwell の速度分布則により，

$$J=n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}dv_y\,dv_z\int_0^{\infty}dv_x\exp\left\{-\frac{m}{2kT}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)\right\}v_xS$$

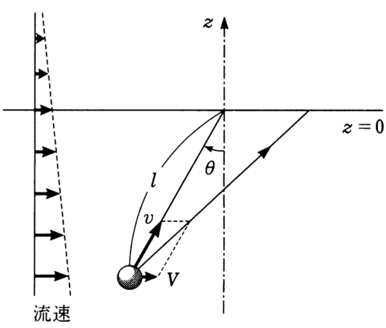
$$=Sn\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2}\int_0^{\infty}v_xe^{-mv_x^2/2kT}\,dv_x=Sn\sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}\qquad(1)$$

となる．n は気体の分子数密度，T は絶対温度である．理想気体の圧力は $p=nkT$ で与えられるから，（1）は次の形に書きかえられる：

$$J=S\frac{p}{\sqrt{2\pi mkT}}\propto\frac{p}{\sqrt{T}}\qquad(2)$$

さて問題の前半は，定常状態では壁の細孔を通して単位時間に A から B に流れる分子数と B から A に流れるものとが等しいという条件式 $p_A/\sqrt{T_A}=p_B/\sqrt{T_B}$ によって明らかである．後半では $p_A=p_B$ によって，$T_A\gtrless T_B$ に応じて壁を通しての A から B への流れが B から A へのものより小または大となるから，管 C を通して A から B または B から A への定常流が生ずる．（これは熱電気現象に似ている．）

（注） 実際には，分子間の衝突が問題とならない場合，すなわち容器の寸法に平均自由行程が比べられる程度，になるほど気体を希薄にしないと上の理論が成り立たない．このように希薄な場合を Knudsen 領域にあるという．



【5】 例題［3］と同じように考える．流れは x 軸に平行で，流速 V は座標 z だけの関数であるとする．また速度勾配はゆるく，自由行程 $l=v\tau$ の程度の z の変化ではわずかに値を変えるにすぎないものとする．計算を簡単にするため，$z=0$ の面を通過する分

子は τ 時間で $z=0$ の面に到達すると仮定する．図のように角 θ を測ると，この分子がもつ平均速度は仮定 c) によって，

$$V(-l\cos\theta)\cong V(0)-l\cos\theta\left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)_{z=0} \quad (1)$$

このような角 θ をもって $z=0$ の面の単位面積を単位時間に通過する分子数は例題［3］の解の（3）で与えられるから，面 $z=0$ を単位面積を通して単位時間に $z<0$ の側から $z>0$ の側に移る運動量は，

$$-\frac{mn}{2}vl\frac{\partial V}{\partial z}\int_0^\pi\cos^2\theta\sin\theta\,d\theta=-\frac{1}{3}mnvl\frac{\partial V}{\partial z} \quad (2)$$

となる．m は分子の質量である．これが z 軸に垂直な面内で x 方向にはたらく力（圧力テンソルの xz 成分）P_{xz} であるが，粘性係数はこれと速度勾配の比として定義される．すなわち

$$P_{xz}=-\eta\frac{\partial V}{\partial z} \quad (3)$$

であるから，

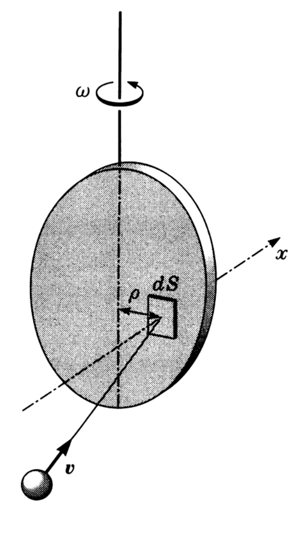
$$\eta=\frac{1}{3}\rho vl \quad (4)$$

となる．$\rho=mn$ は気体の密度である．

(注) 例題［3］の計算は希薄気体でも同じようにできるから，単位体積当りの熱容量 C を密度 ρ で割ったものが比熱 c になることに注意すると，熱伝導率と ηc の比は

$$\frac{\lambda}{\eta c}=1 \quad (5)$$

この左辺の実測値は 2 前後である．1 の程度の数因子は上述の略算では正確ではないが，以上の考え方が本質的に正しいことを示している．



【6】 まず鏡の微小部分 dS を考える．鏡の回転軸からの距離を ρ，鏡の回転速度を ω とすると，dS はその法線方向（x 軸にとる）に $\rho\omega$ の速さで動く．ω を与えたとき鏡が受ける平均の偶力を求めればよい．気体は熱平衡にあり，十分希薄とするから，Maxwell の速度分布則を仮定してよい．単位時間に dS の $-x$ 側の表面に当たる速度 v の分子数は，

$$n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}e^{-mv^2/(2kT)}\,dv_x\,dv_y\,dv_z\cdot(v_x-\rho\omega)\,dS \quad (1)$$

n は分子数密度である．完全弾性衝突を仮定し，鏡が十分重いとすれば，分子が 1 個当たると，$2m(v_x-\rho\omega)$ だけの撃力を鏡に与えるから，(1) に $2m(v_x-\rho\omega)\rho$ を掛けると，速度 $\boldsymbol{v}$ の分子群から受ける偶力のモーメントが出る．衝突の起こる範囲ですべての分子（$v_x>\rho\omega$）

について加えると，dS が $-x$ 側に当たる分子から受ける偶力のモーメントになる：

$$dM_- = dS\cdot n\cdot\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} 2m\rho\int_{\rho\omega}^{\infty}dv_x\int_{-\infty}^{\infty}\int_{-\infty}^{\infty}dv_y\,dv_z\,(v_x-\rho\omega)^2\,e^{-mv^2/(2kT)} \qquad (2)$$

いま，ω が小さい範囲を考え，(2)を ω の1次までとって計算する．$(v_x-\rho\omega)^2 \cong v_x^2 - 2v_x\rho\omega$ とすると，積分下限を0としてもその誤差は $O(\omega^2)$ にすぎないから，簡単にそうして，容易に

$$dM_- = p\,dS\cdot\rho - nm\bar{v}\rho\omega\,dS\cdot\rho \qquad (3)$$

を得る．ただし $p=nkT$ を用いた．同様にして $+x$ 側から当たる分子により dS が受ける偶力のモーメントは

$$dM_+ = -p\,dS\cdot\rho - nm\bar{v}\rho\omega\,dS\cdot\rho \qquad (4)$$

となるから，(3)，(4)を加え，すべての dS について集めると，ω を与えたときの鏡の受ける平均の偶力のモーメントが求まる：

$$\overline{M(t)}^{\omega} = \int(dM_- + dM_+) = -2nm\bar{v}\int\rho^2\,dS\cdot\omega = -2nm\bar{v}(I/\sigma)\omega$$

$$\therefore\quad \overline{M(t)}^{\omega} = -\zeta\omega \qquad (5)$$

【7】 x 軸方向に一様な電場 E をかけると，電子には $-eE$ の力がはたらくから，電子に加速度 $-eE/m$ が加わる．電子は熱運動をしているが，その平均速度はゼロである．電場の効果はこの平均速度を加速度 $-eE/m$ で高める．仮定によって散乱直後の平均速度はゼロであるから，τ 時間加速されると，平均速度は時間に比例して増大し，$-eE\tau/m$ に達する．そこで電子は再び散乱されるから，平均速度はゼロにもどる．したがって時間的にならして考える（各電子は種々の時刻に散乱されるであろうから）と，電子系の平均速度は $\overline{v_x} = -eE\tau/(2m)$ の程度と考えられる．各電子は $-e$ の電荷を運ぶから，電子数密度を n とすると，電流密度は

$$j_x = -en\overline{v_x} = \frac{ne^2}{m}\tau\frac{1}{2}E \qquad (1)$$

となる．$j_x=\sigma E$ の σ が電気伝導率であるから，

$$\sigma = \frac{ne^2}{m}\tau\frac{1}{2} \qquad (2)$$

がその略算値を与える．

（注） これが Drude の理論である．例題［4］の結果と比べよ．一定時間ごとに散乱されるとする代り，平均自由時間を τ とすると，問題［18］の解の(2)により，平均速度は $-\int_0^{\infty}\frac{eE}{m}te^{-t/\tau}\,dt/\tau = -\frac{eE}{m}\tau$ となることに注意．

【8】 例題［4］の解の(4)までは f_0 が Maxwell - Boltzmann 分布であっても使える．Maxwell - Boltzmann 分布に対しては，

$$-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon} = \frac{1}{kT}f_0 \qquad (f_0 = e^{(\mu-\varepsilon)/kT}) \qquad (1)$$

であるから，

$$\sigma = \frac{e^2}{3kT}\int\tau\,\overline{v^2}\,f_0(\varepsilon)\,D(\varepsilon)\,d\varepsilon \qquad (2)$$

$\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/(2m^*), \tau = A|\boldsymbol{v}|^s$ では，$D(\varepsilon) = \sqrt{2\varepsilon}\, m^{*3/2}/(\pi^2\hbar^3)$，$|\boldsymbol{v}| = \sqrt{2\varepsilon/m^*}$ であって，

$$\sigma = \frac{e^2}{3kT}\int_0^\infty A\left(\frac{2\varepsilon}{m^*}\right)^{s/2} e^{(\mu-\varepsilon)/kT}\,\frac{(2\varepsilon m^*)^{3/2}}{m^*\pi^2\hbar^3}\,d\varepsilon \tag{3}$$

$\varepsilon/kT = x$ とおくと，この積分はガンマ関数になる：

$$\sigma = \frac{e^2}{m^*}A\left(\frac{2kT}{m^*}\right)^{s/2}\frac{(2kTm^*)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3}\,e^{\mu/kT}\,\Gamma\!\left(\frac{s+5}{2}\right) \tag{4}$$

電子数密度は，

$$n = \int_0^\infty f_0(\varepsilon)\,D(\varepsilon)\,d\varepsilon = \frac{(kTm^*)^{3/2}}{\pi^{3/2}\hbar^3}\,e^{\mu/kT} \tag{5}$$

であるから，(4) は次の形に書いてもよい：

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*}A\left(\frac{2kT}{m^*}\right)^{s/2}\frac{2\sqrt{2}}{3\sqrt{\pi}}\,\Gamma\!\left(\frac{s+5}{2}\right) \tag{6}$$

特に $\tau = \text{const.}$ すなわち $s = 0$ のときは，

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*}\frac{\tau}{\sqrt{2}} \tag{7}$$

となり，平均自由行程 $l = \tau v = \text{const.}$ すなわち $s = -1$ のときには，

$$\sigma = \frac{ne^2}{m^*}\frac{l}{\bar{v}}\frac{4\sqrt{2}}{3\pi} \tag{8}$$

となる．$\bar{v} = \sqrt{8kT/(\pi m^*)}$ は平均の速さである．

【9】 一様な電場 $\boldsymbol{E}$，一様な磁場 $\boldsymbol{H}$ が加わると，定常状態についての Boltzmann 方程式は次の形になる：

$$-e\left(\boldsymbol{E} + \frac{\boldsymbol{v}}{c}\times\boldsymbol{H}\right)\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{1}$$

ここに c は光速度である．電場について1次の項まで考えればよいから，$\boldsymbol{E}$ の係数では f を f_0 で近似してよいが，$\boldsymbol{H}$ の係数では f_0 を入れると消える（ゆえに f_0 は $\boldsymbol{E} = 0$ のときの解になる）から，

$$-e\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E}\,\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon} - \frac{e}{c}(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H})\cdot\frac{\partial(f - f_0)}{\partial\boldsymbol{p}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{2}$$

$\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/(2m^*)$ の場合には，$\boldsymbol{p} = m^*\boldsymbol{v}$ であるから，上式は

$$f = f_0 - \boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{c}(\varepsilon)\,\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon} \tag{3}$$

の形を仮定すれば解ける．未知ベクトル $\boldsymbol{c}(\varepsilon)$ の満たす式は，(2) より

$$-e\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{E} + \frac{e}{m^*c}(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H})\cdot\boldsymbol{c} = \frac{\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{c}}{\tau} \tag{4}$$

$(\boldsymbol{v}\times\boldsymbol{H})\cdot\boldsymbol{c} = (\boldsymbol{H}\times\boldsymbol{c})\cdot\boldsymbol{v}$ に注意し，上式で $\boldsymbol{v}$ の係数を比べると，

$$-e\boldsymbol{E} + \boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{c} = \frac{\boldsymbol{c}}{\tau} \tag{5}$$

を得る．$\boldsymbol{\omega} = e\boldsymbol{H}/(m^*c)$ は磁場の方向をもち，大きさ $\omega = eH/(m^*c)$ のベクトルである．(5) を解くため，まず (5) と $\boldsymbol{\omega}$ の内積を作ると，$\boldsymbol{\omega}\cdot(\boldsymbol{\omega}\times\boldsymbol{c}) = 0$ により，

$$\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{c} = -e\tau\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{E} \tag{6}$$

次に $\boldsymbol{\omega}$ とのベクトル積を作ると，$\boldsymbol{\omega} \times (\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{c}) = (\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{c})\boldsymbol{\omega} - \omega^2\boldsymbol{c}$ に注意して*,

$$\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{c} = -e\tau\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{E} + \tau(\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{c})\boldsymbol{\omega} - \tau\omega^2\boldsymbol{c} \tag{7}$$

（5），（6），（7）から $\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{c}$ と $\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{c}$ とを消去すると，$\boldsymbol{c}$ に対する式を得る：

$$(1 + \omega^2\tau^2)\boldsymbol{c} = -e\tau\{\boldsymbol{E} + \tau^2(\boldsymbol{\omega}\cdot\boldsymbol{E})\boldsymbol{\omega} + \tau\boldsymbol{\omega} \times \boldsymbol{E}\} \tag{8}$$

$$\therefore \quad f = f_0 + \frac{e\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\{\boldsymbol{v} + \tau^2(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\omega})\boldsymbol{\omega} + \tau(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{\omega})\}\cdot\boldsymbol{E}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} \tag{9}$$

電流密度は

$$\begin{aligned} \boldsymbol{J} &= -e\int \boldsymbol{v}f\frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} \\ &= e^2\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)\frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\{\boldsymbol{v}\boldsymbol{v} + \tau^2(\boldsymbol{v}\cdot\boldsymbol{\omega})\boldsymbol{v}\boldsymbol{\omega} + \tau\boldsymbol{v}(\boldsymbol{v} \times \boldsymbol{\omega})\}\cdot\boldsymbol{E}\frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} \end{aligned} \tag{10}$$

電気伝導率テンソルの成分は，$\varepsilon(\boldsymbol{p})$ の球対称性に注意して，

$$\begin{aligned} \sigma_{\alpha\beta} &= e^2\int\left(-\frac{\partial f_0}{\partial\varepsilon}\right)\frac{\tau}{1 + \omega^2\tau^2}\frac{v^2}{3}\{\delta_{\alpha\beta} + \tau^2\omega_\alpha\omega_\beta \pm (1 - \delta_{\alpha\beta})\tau\omega_\gamma\}\frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} \\ &= \frac{ne^2}{m^*}\frac{\tau(\mu)}{1 + \omega^2\tau^2(\mu)}\{\delta_{\alpha\beta} + \tau^2(\mu)\,\omega_\alpha\omega_\beta \pm (1 - \delta_{\alpha\beta})\,\tau(\mu)\,\omega_\gamma\} \end{aligned} \tag{11}$$

ただし｛　｝内の最後の項の複号では，$\alpha\beta\gamma$ が xyz の奇置換のとき＋，偶置換のとき－をとる．これが一般式であるが，$\varepsilon(\boldsymbol{p})$ は球対称なのであるから，磁場の方向を z 軸にとっても一般性を失なわない．このときは次の形に書ける：

$$\left.\begin{aligned} &\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \frac{ne^2}{m^*}\frac{\tau(\mu)}{1 + \omega^2\tau^2(\mu)}, \qquad \sigma_{zz} = \frac{ne^2}{m^*}\tau(\mu) \\ &-\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = \frac{ne^2}{m^*}\frac{\omega\,\tau^2(\mu)}{1 + \omega^2\tau^2(\mu)}, \qquad \sigma_{xz} = \sigma_{zx} = \sigma_{yz} = \sigma_{zy} = 0 \end{aligned}\right\} \tag{12}$$

【10】 弦の一端から距離 x の点でのふれを $\xi(x)$ とすると，弦の両端 $x = 0$，L では $\xi = 0$ であるから，次の形の Fourier 級数に表される：

$$\xi(x) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n\sqrt{\frac{2}{L}}\sin\left(n\pi\frac{x}{L}\right) \tag{1}$$

弦が $\xi(x)$ の形をもつときの弾性エネルギーは，弦の張力を F とすると，ふれが小さいとき

$$\begin{aligned} \Phi &= \frac{F}{2}\int_0^L\left(\frac{\partial\xi}{\partial x}\right)^2 dx \\ &= \frac{F}{2}\sum_{n,n'=1}^{\infty}A_nA_{n'}\frac{n\pi}{L}\frac{n'\pi}{L}\frac{2}{L}\int_0^L\cos\left(n\pi\frac{x}{L}\right)\cos\left(n'\pi\frac{x}{L}\right)dx \\ &= \frac{F}{2}\sum_{n=1}^{\infty}A_n^2\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \end{aligned} \tag{2}$$

弦の形は座標 $(A_1, A_2, \cdots)$ によって指定され，座標 $(A_1, A_2, \cdots)$ をもつときの位置エネルギーが（2）で与えられる．したがって，絶対温度 T のときの座標のゆらぎは

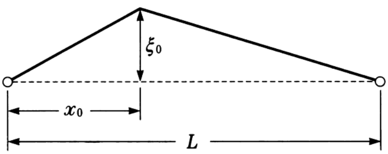
$$\begin{aligned} \overline{A_nA_{n'}} &= \int_{-\infty}^{\infty}\cdots\int_{-\infty}^{\infty}dA_1\,dA_2\cdots e^{-\Phi/kT}A_nA_{n'}\Big/\int_{-\infty}^{\infty}dA_1\,dA_2\cdots e^{-\Phi/kT} \\ &= \delta_{n,n'}\frac{kT}{F}\Big/\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \end{aligned} \tag{3}$$

* $\boldsymbol{A} \times (\boldsymbol{B} \times \boldsymbol{C}) = (\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})\boldsymbol{B} - (\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{B})\boldsymbol{C}$

（1）によれば

$$\overline{\xi^2(x)} = \sum_{n,n'=1}^{\infty} \overline{A_n A_{n'}}\ \frac{2}{L}\sin\left(n\pi\frac{x}{L}\right)\sin\left(n'\pi\frac{x}{L}\right)$$
$$= \frac{kT}{FL}\,2\sum_{n=1}^{\infty}\sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)\Big/\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2$$
$$= \frac{kT}{FL}\,x\,(L-x) \qquad (4)$$

［**別解**］　弦の形 $\xi(x)$ を右図のように，$x = x_0$ で $\xi = \xi_0$ となる三角形にとると，変位 $\xi(x)$ は



$$\xi(x) = \begin{cases} \xi_0 x/x_0\,, & x < x_0 \\ \xi_0(L-x)/(L-x_0)\,, & x > x_0 \end{cases}$$

であるから，（2）の弾性エネルギーはただちに

$$\Phi = \frac{F}{2}\left\{x_0\left(\frac{\xi_0}{x_0}\right)^2 + (L-x_0)\left(\frac{\xi_0}{L-x_0}\right)^2\right\}$$
$$= \frac{F}{2}\,\xi_0^2\left(\frac{1}{x_0}+\frac{1}{L-x_0}\right) \qquad (5)$$

と書ける．これを座標 ξ_0 に対する位置エネルギーとみて，ξ_0 のゆらぎを定めると，

$$\overline{\xi_0^2} = \int_{-\infty}^{\infty}\xi_0^2 e^{-\Phi/kT}\,d\xi_0\Big/\int_{-\infty}^{\infty}e^{-\Phi/kT}\,d\xi_0 = \frac{kT}{FL}\,x_0\,(L-x_0) \qquad (6)$$

が得られ，（4）で $x = x_0$ としたものと一致する．一般に例題［1］によって，$x = x_0$ におけるふれ ξ_0 のゆらぎを求めるには，$x = x_0$ で $\xi = \xi_0$ となる弦の平衡形 $\xi(x)$ を定め，その平衡形を生ぜしめるに要する最小仕事 $W_{\min} = \Phi$ を計算すればよい．いまの問題では最小仕事は

$$W_{\min} = F(\sqrt{x_0^2+\xi_0^2}-x_0) + F\{\sqrt{(L-x_0)^2+\xi_0^2}-(L-x_0)\} \qquad (7)$$

であるが，ふれ ξ_0 が x_0，$L - x_0$ に比べて小さいとき（5）と一致する．

（**注**）　同様にして，（1），（3）から Fourier 級数の公式を用い，2 点 x，x' における変位の相関を求めることもできる．結果は

$$\overline{\xi(x)\,\xi(x')} = \frac{kT}{FL}\,G(x,x')\,, \qquad G(x,x') = \begin{cases} x\,(L-x')\,, & x \leqq x' \\ x'\,(L-x)\,, & x \geqq x' \end{cases} \qquad (8)$$

となる．ここに $G(x,x')$ は実は，$u''(x) = -\lambda u$，$u(0) = u(L) = 0$ なる固有値問題の方程式に関する Green 関数と称せられるものである．Φ は $\xi(x)$ については（2）にあるような 2 次積分形式であるから，$\overline{\xi(x)\,\xi(x')}$ を求めることは，この積分核の逆を求めることに等しい．（問題［2］の注参照．そこでは有限次元の行列の話であるが，連続的な場合に類推することができよう．）これは（8）の Green 関数である．Green 関数についてはたとえば山内恭彦：「物理数学」（岩波全書）189 頁を見よ．

【**11**】　次の性質をもつ関数 $m(\boldsymbol{r})$ を導入しよう：

$$m(\boldsymbol{r}) = \begin{cases} 1, & \boldsymbol{r} \text{ が領域 } V_A \text{ 内にあるとき} \\ 0, & \text{そうでないとき} \end{cases}$$

この関数を用いれば，V_A 内にある粒子数 N_A は $N_A = \sum_{i=1}^{N} m(\boldsymbol{r}_i)$ と表される．したがって

$$\begin{aligned} \langle N_A \rangle &= \sum_{i=1}^{N} \int \cdots \int m(\boldsymbol{r}_i)\, F\{N\}\, d\{N\} \\ &= N \int \cdots \int m(\boldsymbol{r}_1)\, d\boldsymbol{r}_1\, F\{N\}\, d\{N-1\} \\ &= \int m(\boldsymbol{r})\, F_1(\boldsymbol{r})\, d\boldsymbol{r} \end{aligned}$$

$N/V \equiv n$ 一定のもとに $N \to \infty$ を考えると，$F_1(\boldsymbol{r}) = n$．したがって，

$$\langle N_A \rangle = n V_A \tag{1}$$

同様にして，

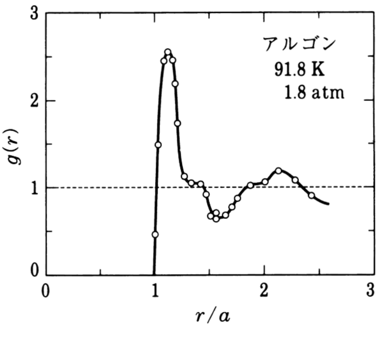
$$\begin{aligned} \langle N_A{}^2 \rangle &= \langle \sum_i \sum_j m(\boldsymbol{r}_i)\, m(\boldsymbol{r}_j) \rangle \\ &= \left\langle \left\{ \sum\sum_{i \neq j} m(\boldsymbol{r}_i)\, m(\boldsymbol{r}_j) + \sum_{i=1}^{N} m(\boldsymbol{r}_i) \right\} \right\rangle \end{aligned}$$

を計算することができる．ただしこの式の最後の形は $m(\boldsymbol{r})\, m(\boldsymbol{r}) = m(\boldsymbol{r})$ という性質を用いた．

$$\begin{aligned} \langle N_A{}^2 \rangle &= n V_A + \sum\sum_{i \neq j} \int \cdots \int_V m(\boldsymbol{r}_i)\, m(\boldsymbol{r}_j)\, F\{N\}\, d\{N\} \\ &= \quad 〃 \quad + N(N-1) \int \cdots \int_V m(\boldsymbol{r}_1)\, m(\boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2\, F\{N\}\, d\{N-2\} \\ &= \quad 〃 \quad + \iint_V m(\boldsymbol{r}_1)\, m(\boldsymbol{r}_2)\, F_2(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2 \\ &= n V_A + n^2 \iint_{V_A} g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2 \end{aligned} \tag{2}$$

ゆえに

$$\begin{aligned} \frac{\langle (N_A - \langle N_A \rangle)^2 \rangle}{\langle N_A \rangle} &= \frac{\langle N_A{}^2 \rangle - \langle N_A \rangle^2}{\langle N_A \rangle} \\ &= 1 + n^2 \frac{1}{\langle N_A \rangle} \iint_{V_A} g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2)\, d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2 - \langle N_A \rangle \\ &= 1 + n \frac{1}{V_A} \iint_{V_A} \{ g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) - 1 \}\, d\boldsymbol{r}_1\, d\boldsymbol{r}_2 \end{aligned} \tag{3}$$



$g(\boldsymbol{r}_1, \boldsymbol{r}_2) = g(|\boldsymbol{r}_1 - \boldsymbol{r}_2|)$ は右図のような形で，$|\boldsymbol{r}_2 - \boldsymbol{r}_1| = r$ がある長さ l よりも大きくなるとほとんど 1 である．いま V_A を l^3 の大きさよりもかなり大きく選び，厚さ l の表面層からの寄与は十分無視できるようにすると，（3）の $\boldsymbol{r}_1$ の積分を行い．$1/V_A$ と打消し，

$$\frac{\langle (N_A - \langle N_A \rangle)^2 \rangle}{\langle N_A \rangle} = n\int \{g(\boldsymbol{R}) - 1\}\, d\boldsymbol{R} + 1 \tag{4}$$

を得ることができる．

次に粒子数のゆらぎを求める．種々のやり方があるが，周囲を温度 T，化学ポテンシャル μ の外界とすれば，T - μ 分布として，$P(N) = C\exp\left[-\frac{1}{kT}\{F_N(V, T) - N\mu\}\right]$ が N の分布を決める．大きな分配関数

$$\Xi = \sum_N \exp\left[-\frac{1}{kT}\{F_N(V, T) - N\mu\}\right]$$

を用いれば，粒子数の平均は

$$\langle N \rangle = kT\frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu}, \qquad \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = (kT)^2 \frac{\partial^2 \log \Xi}{\partial \mu^2} \tag{5}$$

で与えられる．$kT \log \Xi = pV$ により，

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = VkT\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\right)_T \tag{6}$$

ここに $d\mu = v\, dp - s\, dT$ $(v = V/N, s = S/N)$ を用いると，

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial \mu^2}\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial \mu}\frac{1}{v}\right)_T = -\frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial v}{\partial \mu}\right)_T = -\frac{1}{v^2}\left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_T\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -\frac{1}{v^3}\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$$

$$\therefore \quad \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = nkT\kappa_T \qquad (\kappa_T = \text{等温圧縮率}) \tag{7}$$

これを（4）に入れればよい．

【12】 $P_n(x_0|y)$ はいまの場合，

$$P_n(x|y) = \frac{1}{2}P_{n-1}(x|y+1) + \frac{1}{2}P_{n-1}(x|y-1) \tag{1}$$

を満たす．これに ξ^y を掛けて，y について加えると，容易に

$$Q_n(\xi) = \frac{1}{2}\left(\xi + \frac{1}{\xi}\right)Q_{n-1}(\xi) \tag{2}$$

が得られる．ところで，$Q_0(\xi) = \sum_y P_0(x|y)\,\xi^y = \sum_y \delta_{x,y}\xi^y = \xi^x$ であるから，（2）の解は

$$Q_n(\xi) = \left[\frac{1}{2}\left(\xi + \frac{1}{\xi}\right)\right]^n \xi^x \tag{3}$$

となる．これを展開すると，

$$Q_n(\xi) = \frac{1}{2^n}\sum_{m=-n}^{n}\frac{n!}{\left[\frac{1}{2}(n+m)\right]!\left[\frac{1}{2}(n-m)\right]!}\xi^{x+m}$$

となるから，$Q_n(\xi)$ の定義と比べて，

$$\left.\begin{aligned} P_n(x|y) &= \frac{n!}{\left[\frac{1}{2}(n+y-x)\right]!\left[\frac{1}{2}(n-y+x)\right]!} \times 2^{-n} \qquad & |y-x| \leqq n \\ &= 0 & |y-x| > n \end{aligned}\right\} \tag{4}$$

これは 2 項分布である．$n \gg 1$ に対しては，くわしい Stirling の公式： 第 5 章 例題 [2]

の注2の（8 a）を用いると，

$$\log P_n(x|y) \sim \left(n+\frac{1}{2}\right)\log n - \frac{1}{2}(n+y-x+1)\log\left\{\frac{n}{2}\left(1+\frac{y-x}{n}\right)\right\}$$
$$-\frac{1}{2}(n-y+x+1)\log\left\{\frac{n}{2}\left(1-\frac{y-x}{n}\right)\right\} - \log\sqrt{2\pi} \qquad (5)$$

となる．さらに $|x-y| \ll n$ とすると，

$$P_n(x|y) \sim \frac{1}{\sqrt{2\pi n}}\exp\left[-\frac{(x-y)^2}{2n}\right] \qquad (6)$$

これはまた，

$$\frac{1}{a}P_n(x|y) \sim \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}}\exp\left[-\frac{(x-y)^2}{4Dt}\right], \qquad D=\frac{a^2}{2\tau} \qquad (7)$$

とも書かれる．D は拡散係数である．

（注）　この種の問題を**酔歩の問題**（random walk）という．第5章例題［4］，問題［13］はこの問題と同じ，第6章例題［6］，問題［17］は3次元の基本的な例である．酔払いのフラフラした歩み，時々散乱されながら飛行する粒子，Brown 運動をするコロイド粒子の問題（問題［13］）はどれも似たものである．（日本応用力学会編：「応用統計学」（金原出版）第10章，Chandrasekhar：Rev. Mod. Phys. **15**(1943)1 参照）．

【13】　$\tau = m/\zeta$ とおき，$F(t)$ を時間 t の与えられた関数とみて，運動方程式を積分すると，

$$v(t) = v(t_0)\,e^{-(t-t_0)/\tau} + \frac{1}{m}\int_{t_0}^{t} e^{-(t-s)/\tau}F(s)\,ds \qquad (t \geqq t_0) \qquad (1)$$

$v(t_0)$ を固定して，$F(s)$ の平均をとれば，平均速度が緩和時間 τ で減衰することを示す．以下簡単のために，$v(t_0)$ は有限とし，$t_0 \to -\infty$ とする：

$$v(t) = \frac{1}{m}\int_{-\infty}^{t} e^{-(t-s)/\tau}F(s)\,ds\,, \qquad \therefore\quad \overline{v(t)} = 0 \qquad (2)$$

なぜならば上式の平均をとれば $\overline{F(s)} = 0$ であるからである．

相関関数を求めるには t, t' に対する（2）式を掛け合せて平均をとり，$\overline{F(t)F(t')} = 2\zeta kT\,\delta(t-t')$ を入れる：

$$\overline{v(t)\,v(t')} = \frac{1}{m^2}\int_{-\infty}^{t} ds\, e^{-(t-s)/\tau}\int_{-\infty}^{t'} ds'\, e^{-(t'-s')/\tau}\,2\zeta kT\,\delta(s-s')$$
$$= \frac{1}{m^2}\int_{0}^{\infty} du\, e^{-u/\tau}\int_{0}^{\infty} du'\, e^{-u'/\tau}\,2\zeta kT\,\delta(t-t'-u+u')$$

$\int f(x)\,\delta(x-a)\,dx = f(a)\int \delta(x-a)\,dx$ を u' の積分に適用して，

$$\overline{v(t)\,v(t')} = \frac{2kT}{m\tau}\,e^{(t-t')/\tau}\int_{0}^{\infty} du\, e^{-2u/\tau}\int_{0}^{\infty} du'\,\delta(t-t'-u+u')$$

$t-t' > 0$ なら，$u < t-t'$ では u' の積分はゼロになることに注意して，

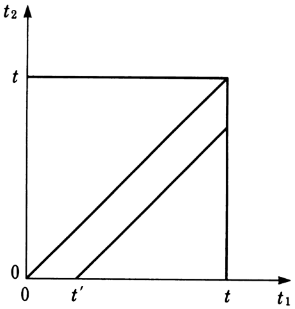
$$\overline{v(t)\,v(t')} = \frac{kT}{m}\frac{2}{\tau}\,e^{(t-t')/\tau}\int_{\max(0,t-t')}^{\infty} e^{-2u/\tau}\,du$$

$$\therefore\quad \overline{v(t)\,v(t')} = \frac{kT}{m}\,e^{-|t-t'|/\tau} \qquad (3)$$

変位 $x(t) - x(t_0)$ の 2 乗平均を求めるには，

$$\overline{\{x(t) - x(0)\}^2} = \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \overline{v(t_1)\, v(t_2)} = \frac{kT}{m} \int_0^t dt_1 \int_0^t dt_2 \exp\left\{-\frac{|t_1 - t_2|}{\tau}\right\} \tag{4}$$

として計算すればよい．この積分は右図の正方形上で行うが，これをその下半分の三角形上のものの 2 倍としてよい．さらに $t_1 - t_2 = t'$ と $t_2\,(0 \leqq t_2 \leqq t - t')$ に積分変数を変えれば次のように計算される：



$$2\int_0^t (t - t') \exp(-t'/\tau)\, dt'$$

$$= 2\left\{\frac{t}{\alpha}(1 - e^{-\alpha t}) + \frac{d}{d\alpha}\frac{1}{\alpha}(1 - e^{-\alpha t})\right\} \qquad \left(\alpha = \frac{1}{\tau}\right)$$

$$= 2\{\tau t - \tau^2(1 - e^{-t/\tau})\}$$

ゆえに $t \gg \tau$ では，

$$\overline{\{x(t) - x(0)\}^2} \ \rightarrow\ 2\frac{kT}{m}\tau t = 2\frac{kT}{\zeta} t \tag{5}$$

(注) (5) を

$$\overline{(\varDelta x)^2} = 2Dt \qquad (D = kT/\zeta) \tag{6}$$

とおき，D を**拡散係数**とよぶ．Brown 運動をする粒子の分布を観測すると，τ よりも長い時間の尺度では拡散方程式

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)$$

にしたがう．一方，一定の力 F_0 がはたらくとき，粒子は一定速度 $v = F/\zeta$ で走る．$1/\zeta \equiv \mu$ (イオンの場合には e/ζ) を**易動度**とよぶ．したがって，

$$D = \mu kT \qquad (\text{または}\quad D = \mu kT/e) \tag{7}$$

なる関係 —— **Einstein の関係** —— が成り立つ．(久保亮五： 科学 **27**(1957)2 月，58 を参照．)

【14】 温度勾配 $\partial T/\partial \boldsymbol{x}$ について 1 次の項まで考えればよい．温度勾配がなければ定常な解は $f = f_0$ であるから，$f - f_0$ は温度勾配について 1 次の項から始まる．ゆえに

$$\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} = -\frac{f - f_0}{\tau} \tag{1}$$

で，左辺の f には f_0 を代入すればよい．τ には一般に温度 T が入っているが，これは温度勾配のないときの温度，すなわち平均温度を入れてよい．

$$f_0 = \{e^{(\varepsilon - \mu)/kT} + 1\}^{-1} \tag{2}$$

であるから，

$$\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{x}} = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} T\boldsymbol{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\varepsilon - \mu}{T}\right) = \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\boldsymbol{v} \cdot \left\{-\varepsilon\frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}} - T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} \tag{3}$$

$$\therefore\quad f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\tau \boldsymbol{v} \cdot \left\{-\varepsilon\frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}} - T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} \tag{4}$$

熱伝導率を求めるためには，電流がない状態での熱流を計算しなければならない．そのた

めには化学ポテンシャル μ の勾配を電子の流れを打消すように選ぶ必要がある．電子流は

$$\boldsymbol{J} = \int \boldsymbol{v} f \frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} = \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \tau\, \overline{\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}} \cdot \left\{-\varepsilon \frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}} - T \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} D(\varepsilon)\, d\varepsilon \quad (5)$$

$\varepsilon(\boldsymbol{p}) = \boldsymbol{p}^2/(2m^*)$ とするから，例題［4］，問題［8］と同様に，$\overline{v_\alpha v_\beta} = \delta_{\alpha\beta} 2\varepsilon/(3m^*)$，$D(\varepsilon) = \sqrt{2\varepsilon}\, m^{*3/2}/(\pi^2\hbar^3)$，$\tau = A|\boldsymbol{v}|^s$ であって，

$$\boldsymbol{J} = L_1\left(-\frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}}\right) + L_0\left\{-T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} \quad (6)$$

$$L_\nu = \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \tau \frac{\overline{v^2}}{3} \varepsilon^\nu D(\varepsilon)\, d\varepsilon = \frac{A}{m^*}\left(\frac{2}{m^*}\right)^{s/2} \frac{(2m^*)^{3/2}}{3\pi^2\hbar^3} \int_0^\infty \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \varepsilon^{\nu+(s+3)/2}\, d\varepsilon$$

$$= \frac{n}{m^*} \mu_0{}^\nu A \left(\frac{2\mu_0}{m^*}\right)^{s/2} \left\{1 + \frac{1}{6}\left(\nu + \frac{s+3}{2}\right)\left(\nu + \frac{s}{2}\right)\left(\frac{\pi k T}{\mu_0}\right)^2 + \cdots\right\} \quad (7)$$

$\boldsymbol{J} = 0$ とすれば，（6）から化学ポテンシャルの勾配が温度勾配で表される：

$$-T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right) = -\frac{L_1}{L_0}\left(-\frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}}\right) \quad (8)$$

エネルギー流は

$$q = \int \varepsilon \boldsymbol{v} f \frac{2d\boldsymbol{p}}{h^3} = \int \left(-\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon}\right) \tau \varepsilon\, \overline{\boldsymbol{v}\boldsymbol{v}} \cdot \left\{-\varepsilon \frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}} - T \frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} D(\varepsilon)\, d\varepsilon \quad (9)$$

$$\therefore \quad \boldsymbol{q} = L_2\left(-\frac{\partial \log T}{\partial \boldsymbol{x}}\right) + L_1\left\{-T\frac{\partial}{\partial \boldsymbol{x}}\left(\frac{\mu}{T}\right)\right\} \quad (10)$$

$\boldsymbol{J} = 0$ のときのエネルギー流は熱流で，(10) に（8）を代入すると，

$$\boldsymbol{q} = -\frac{L_0 L_2 - L_1 L_1}{T L_0} \frac{\partial T}{\partial \boldsymbol{x}}, \qquad \therefore \quad \lambda = \frac{L_0 L_2 - L_1{}^2}{T L_0} \quad (11)$$

λ は熱伝導率である．例題［4］で使ったように，（7）の展開の第 1 項だけをとると，(11) は消える．したがって最低次の近似を求めるには，（7）の第 2 項までとらねばならない：

$$\lambda = \frac{n}{m^*} A \left(\frac{2\mu_0}{m^*}\right)^{s/2} \frac{\mu_0{}^2}{3T}\left(\frac{\pi k T}{\mu_0}\right)^2 = \frac{n}{m^*}\tau(\mu_0)\frac{\pi^2}{3} k^2 T \quad (12)$$

（注 1） 熱流は，電子分布の中心がずれず，形が Fermi 分布からゆがむことによって生ずる高次の効果である．

（注 2） 例題［4］に求めた電気伝導率（μ を μ_0 としてよい）σ の値と比べると，

$$\frac{\lambda}{\sigma T} = \frac{\pi^2}{3}\left(\frac{k}{e}\right)^2 \quad (13)$$

温度が一定のとき λ/σ が物質によらない一定値になるという経験法則が **Wiedemann－Franz の法則**である．λ/σ が T に比例することを **Lorentz の法則**とよぶ．(13) の左辺の量が **Lorentz 数**である．例題［3］，問題［7］で取扱った Drude 理論によると，$vl = v^2\tau = \tau 3kT/m$，$C = 3kn/2$ として，

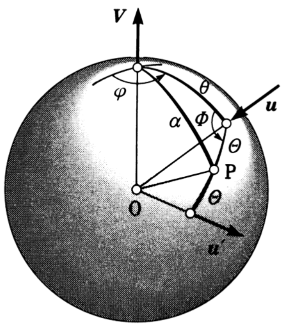
$$\frac{\lambda}{\sigma T} = 3\left(\frac{k}{e}\right)^2 \quad (14)$$

を得る．室温付近では普通の金属に対し，(13) は大体正しい値を与えるが，Lorentz 数の実測値は温度依存性を示し，また金属によって多少値が変る．

（注 3） 電場 $\boldsymbol{E}$ があると，（6），(10) で第 2 項の｛　｝内に $-e\boldsymbol{E}$ が加わる．（6），(10) で同じ値の係数 L_1 が現れているが，これは **Onsager の相反定理**とよばれているものの一つ

の結果である．この定理は不可逆過程間の干渉効果の相互性を示すもので，いまの場合には温度勾配によって電子流が生ずる効果と電場によって熱流が生ずる効果とが密接に関連していることを示す．

【15】 球体の速度を $\boldsymbol{V}$，分子の速度を $\boldsymbol{v}$ とすると，相対速度は $\boldsymbol{u}=\boldsymbol{v}-\boldsymbol{V}$ である，球体とともに平行移動する座標系から見ると，分子は球体の表面で完全反射をする．$\boldsymbol{V}$ を軸とする空間に固定した極座標で，$-\boldsymbol{u}$ の方向を (θ,φ) とし，$-\boldsymbol{u}$ を軸とし，$-\boldsymbol{u}$, $\boldsymbol{V}$ で定まる平面に固定した極座標で，分子が球体と衝突する点Pの方位を (Θ,Φ) とする．$\overrightarrow{\mathrm{OP}}$ と $\boldsymbol{V}$ とのなす角 α は次式で与えられる：



$$\cos\alpha=\cos\theta\cos\Theta+\sin\theta\sin\Theta\cos\Phi \tag{1}$$

反射後の相対速度 $\boldsymbol{u}'$ は $\boldsymbol{u}$ と等しい大きさをもち，$\overrightarrow{\mathrm{OP}}$ と角 Θ をなし，$-\boldsymbol{u}$ と $\overrightarrow{\mathrm{OP}}$ で定まる平面上にのっているから，分子1個の衝突によって球体が受ける撃力の力積は，$\overrightarrow{\mathrm{PO}}$ の方向で，大きさ $2mu\cos\Theta$ をもつ．この撃力の力積の $\boldsymbol{V}$ 方向の成分は

$$-2mu\cos\Theta\cos\alpha \tag{2}$$

である．問題の対称性から球体に加えられる力は $\boldsymbol{V}$ の方向をもつことは明らかである．

希薄気体であるから，Maxwell の速度分布を使うと，(θ,φ) 方向の立体角 $\sin\theta\,d\theta\,d\varphi$ 内の方向をもち，$(u, u+du)$ 内の速さをもつ分子は単位体積当りに

余談　**不可逆過程の熱力学**

問題［14］で取扱ったような，流れが一般化された力の1次式になるような現象は，この1次式および問題［14］の注に述べた Onsager の相反定理を仮定すれば，熱力学的に取扱うことができる．この理論を**不可逆過程の熱力学**とよぶ．この理論体系ははなはだ形式的で，熱電気現象その他を相反定理に帰着させる点に面白味があるにすぎない．運動論ではこの巨視的相反定理を一段微視的な対称性，たとえば遷移確率の対称性に基づいて証明する．そして後者は力学の可逆性およびモデルの幾何学的対称性に由っているのであるが，力学から運動論の基礎方程式（たとえば Boltzmann 方程式）や基礎仮定（たとえば衝突数算出の仮定）を導くことは力学の多体問題の非常に面倒な問題であり，まだ決定的な解決に至っていない．しかし Onsager の相反定理の証明からは，不可逆過程を熱平衡にある系の巨視的なゆらぎの崩壊過程と見る考え方など（問題［19］に述べる Nyquist の定理などはその端的な表現であった），最近の不可逆過程の統計力学的理論の建設に役立った思想が得られた．

（代表的な書物として二つあげておく： I. Prigogine：Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes, 1956. S. R. de Groot：Thermodynamics of Irreversible Processes, 1952.）

$$n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\exp\left\{-\frac{m}{2kT}(u^2+V^2-2uV\cos\theta)\right\}u^2\,du\sin\theta\,d\theta\,d\varphi \qquad (3)$$

個ある．n は分子数密度．球体の半径を R，分子の半径を a とすると，衝突点 P が (Θ, Φ) 方向の立体角 $\sin\Theta\,d\Theta\,d\Phi$ 内にあるような衝突は単位時間当りに，体積

$$(R+a)^2\sin\Theta\,d\Theta\,d\Phi\cdot u\cos\Theta \qquad (4)$$

内にある分子数だけ起こる．したがって球体が気体から受ける力は，(2)，(3)，(4) を乗じ，衝突の起こる配置 $0 \leqq \Theta < \pi/2$ について加え合せればよい．(2) に (1) を代入して，

$$\begin{aligned}K = &-2mn\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}(R+a)^2\int_0^\infty u^4\,du\int_0^\pi 2\pi\sin\theta\,d\theta \\ &\times\exp\left\{-\frac{m}{2kT}(u^2+V^2-2uV\cos\theta)\right\} \\ &\times\int_0^{\pi/2}\cos^2\Theta\sin\Theta\,d\Theta\int_0^{2\pi}d\Phi\,(\cos\theta\cos\Theta+\sin\theta\sin\Theta\cos\Phi) \\ = &-2m\pi^2 n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}(R+a)^2\int_0^\infty u^4\,du\int_0^\pi\cos\theta\sin\theta\,d\theta \\ &\times\exp\left\{-\frac{m}{2kT}(u^2+V^2-2uV\cos\theta)\right\} \\ = &-2\pi^2(R+a)^2 n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\frac{(kT)^2}{mV^2}\int_0^\infty u^2\left\{\left(\frac{mV}{kT}u-1\right)e^{-m(u-V)^2/2kT}\right. \\ &\left.+\left(\frac{mV}{kT}u+1\right)e^{-m(u+V)^2/2kT}\right\}du \qquad (5)\end{aligned}$$

この積分は $x=(u\mp V)\sqrt{m/2kT}$ とおくと，誤差積分に直せる．$x_0=V\sqrt{m/2kT}$ として，

$$\begin{aligned}K = &-nkT\pi(R+a)^2\frac{1}{x_0^2}\left\{\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{-x_0}^\infty(x+x_0)^2\left(xx_0+x_0^2-\frac{1}{2}\right)e^{-x^2}dx\right. \\ &\left.+\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{+x_0}^\infty(x-x_0)^2\left(xx_0-x_0^2+\frac{1}{2}\right)e^{-x^2}dx\right\}\end{aligned} \qquad (6)$$

公式

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\pm x_0}^\infty e^{-x^2}dx = 1\mp\Phi(x_0), \qquad \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\pm x_0}^\infty x\,e^{-x^2}dx=\frac{1}{\sqrt{\pi}}e^{-x_0^2}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\pm x_0}^\infty x^2e^{-x^2}dx=\frac{1}{2}\pm\left\{\frac{x_0}{\sqrt{\pi}}e^{-x_0^2}-\frac{1}{2}\Phi(x_0)\right\}$$

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_{\pm x_0}^\infty x^3e^{-x^2}dx=\frac{x_0^2+1}{\sqrt{\pi}}e^{-x_0^2}, \qquad \Phi(x_0)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_0^{x_0}e^{-x^2}dx$$

によれば，気体の圧力 $p=nkT$ を導入して，

$$K=-p\pi(R+a)^2\left\{\frac{e^{-x_0^2}}{\sqrt{\pi}x_0}(1+2x_0^2)+\left(2x_0^2+2-\frac{1}{2x_0^2}\right)\Phi(x_0)\right\} \qquad (7)$$

x_0 は球体の速さ V と分子の平均の速さとの比の程度の量である．$x_0 \ll 1$ ならば，

$$\Phi(x_0)=\frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(x_0-\frac{x_0^3}{1!\,3}+\frac{x_0^5}{2!\,5}-\cdots\right) \qquad (8)$$

によって，x_0 について（7）を展開すると，最低次は x_0 に比例する項で，

$$K = -p\pi(R+a)^2 \cdot \frac{16}{3\sqrt{\pi}} x_0 \left(1 + \frac{1}{5} x_0{}^2 + \cdots\right) \tag{9}$$

$R \gg a$ であるから，結局 次式が得られる：

$$\boldsymbol{K} = -p\pi R^2 \cdot \frac{16}{3}\sqrt{\frac{m}{2\pi kT}}\,\boldsymbol{V}\left(1 + \frac{1}{5}\frac{mV^2}{2kT} + \cdots\right) \tag{10}$$

すなわち，$mV^2 \ll kT$ ならば，球体にはその速さ V に比例する抵抗力がはたらく．

【16】 電気変位は $D(t) = E(t) + 4\pi P(t)$ で，電気分極 $P(t)$ は次式で与えられる：

$$P(t) = \int_0^\pi \mu\cos\theta\, f(\theta, \varphi, t)\sin\theta\, d\theta\, d\varphi \tag{1}$$

電場が時間に依存しなければ，配向分布は熱平衡の Boltzmann 因子で与えられる：

$$f(\theta, \varphi, t) = \frac{n}{4\pi}\left(1 + \frac{\mu E}{kT}\cos\theta\right) \qquad (|\mu E| \ll kT) \tag{2}$$

n は分子密度である．したがって求める配向分布を次の形に仮定する：

$$f(\theta, \varphi, t) = \frac{n}{4\pi}\left\{1 + \frac{\mu\, F(t)}{kT}\cos\theta\right\} \qquad (|\mu F| \ll kT) \tag{3}$$

ただし未知関数 $F(t)$ は電場の 1 次式であるとする．$\mu F(t)/kT$ および $\mu E(t)/kT$ について 1 次の項までとればよいから，$F(t)$ を定める式は

$$\frac{dF(t)}{dt} + 2B\,F(t) = 2B\,E(t) \tag{4}$$

$t = -\infty$ で $P(t) \to 0$ を与える解は，$F(t) \to 0$ となるもので，

$$F(t) = 2B\int_{-\infty}^{t} e^{-2B(t-t')}\,E(t')\,dt' \tag{5}$$

（3）を（1）に代入すると，

$$P(t) = \frac{n\mu^2}{3kT}F(t), \qquad \therefore\quad D(t) = E(t) + \frac{4\pi n\mu^2}{3kT}F(t) \tag{6}$$

となるから，これに（5）を代入した式を注の式と比べると，ε_∞ および緩和関数が定まる：

$$\varepsilon_\infty = 1, \qquad \varphi(t) = \frac{4\pi n\mu^2}{3kT}\,2Be^{-2Bt} \tag{7}$$

$$\therefore\quad \varepsilon(\omega) = 1 + \frac{4\pi n\mu^2}{3kT}\frac{1}{1+i\omega\tau} \tag{8}$$

ただし緩和時間 τ は次式で与えられる：

$$\tau = \frac{1}{2B} = \frac{4\pi\eta a^3}{kT} \tag{9}$$

（注 1） 静誘電率は $\omega = 0$ として，$\varepsilon_s = 1 + 4\pi n\mu^2/(3kT)$ であるから，（8）は次の形に書ける：

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) + i\,\varepsilon''(\omega)\,; \quad \varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}, \qquad \varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2} \tag{10}$$

一般にこの形の式を **Debye の式**という．ε'，ε'' を直角座標とする曲線（ω をパラメータとする）は半円周となる特長をもつ．Cole - Cole 円図とよばれる．

（注 2）（3）は考えている近似でも一般解ではないが，いまの問題にとっては十分なもの

であることが証明される．読者は球面関数による展開式を使って証明を試みられたい．

（注 3）（6）を（4）に代入すると電気分極の満たす式が得られる：

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}\{P(t) - P_0\}, \qquad P_0 = \frac{n\mu^2}{3kT}E(t) \tag{11}$$

この P_0 は電場の瞬間値に対して期待される熱平衡値である．

【17】 分子の質量を m とし，$dv_x\,dv_y\,dv_z = d\boldsymbol{v}$ と書くと，気体の密度 ρ，流速 $\boldsymbol{V}$，内部エネルギー密度 u は次式で与えられる：

$$\left.\begin{aligned}\rho = mn = \int mf\,d\boldsymbol{v} = \int mf_0\,d\boldsymbol{v}, \qquad \rho\boldsymbol{V} = \int m\boldsymbol{v}f\,d\boldsymbol{v} = \int m\boldsymbol{v}f_0\,d\boldsymbol{v} \\ \rho u = \int \frac{1}{2}m(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{V})^2 f\,d\boldsymbol{v} = \int \frac{1}{2}m\boldsymbol{v}^2 f\,d\boldsymbol{v} - \frac{1}{2}\rho\boldsymbol{V}^2\end{aligned}\right\} \tag{1}$$

したがって Boltzmann 方程式に m，$m\boldsymbol{v}$，$m\boldsymbol{v}^2/2$ を掛けて，すべての $\boldsymbol{v}$ について積分すると，

$$\frac{\partial\rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial\boldsymbol{x}}\cdot(\rho\boldsymbol{V}) = 0, \qquad \text{または} \qquad \frac{d\rho}{dt} = -\rho\,\mathrm{div}\,\boldsymbol{V} \tag{2}$$

$$\frac{\partial(\rho\boldsymbol{V})}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial\boldsymbol{x}}\cdot(\rho\boldsymbol{V}\boldsymbol{V} + \mathsf{P}) = 0, \qquad \text{または} \qquad \rho\frac{d\boldsymbol{V}}{dt} = -\,\mathrm{Div}\,\mathsf{P} \tag{3}$$

$$\left.\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial t}\left(\rho u + \frac{\rho}{2}\boldsymbol{V}^2\right) + \frac{\partial}{\partial\boldsymbol{x}}\cdot\left\{\boldsymbol{V}\left(\rho u + \frac{\rho}{2}\boldsymbol{V}^2\right) + \mathsf{P}\cdot\boldsymbol{V}\right\} = 0 \\ \text{または} \qquad \rho\frac{du}{dt} = -\,\mathsf{P} : \frac{\partial}{\partial\boldsymbol{x}}\boldsymbol{V} - \mathrm{div}\,\boldsymbol{q}\end{aligned}\right\} \tag{4}$$

を得る．* $d/dt = \partial/\partial t + \boldsymbol{V}\cdot\partial/\partial\boldsymbol{x}$ は流れとともに移動するときの時間的変化を示し，

$$P_{\mu\nu} = \int m(v_\mu - V_\mu)(v_\nu - V_\nu)f\,d\boldsymbol{v}, \qquad q_\mu = \int\frac{m}{2}(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{V})^2(v_\mu - V_\mu)f\,d\boldsymbol{v} \tag{5}$$

である．（2）は連続の式，（3）は運動方程式，（4）は熱力学第 1 法則であるから，P は圧力テンソル，$\boldsymbol{q}$ は熱流ベクトルにほかならない．希薄気体では，速度勾配および温度勾配がゆるいとき，圧力を $p = nkT$ として，

$$P_{\mu\nu} = \left\{p + \left(\frac{2}{3}\eta - \kappa\right)\mathrm{div}\,\boldsymbol{V}\right\}\delta_{\mu\nu} - \eta\left(\frac{\partial V_\mu}{\partial\nu} + \frac{\partial V_\nu}{\partial\mu}\right), \qquad q_\mu = -\lambda\frac{\partial T}{\partial\boldsymbol{x}}$$
$$(\mu, \nu = x, y, z) \tag{6}$$

の形になることが期待される．η，κ が粘性係数（shear viscosity と bulk viscosity），λ が熱伝導係数を与える．$\delta_{\mu\nu}$ は Kronecker のデルタ記号である．

粘性係数，熱伝導係数を求めるには，分布関数 f の局所平衡値 f_0 からのはずれを速度勾配および温度勾配について 1 次の項まで求めればよい．そのためには Boltzmann 方程式の左辺の f には f_0 を代入する近似で十分である：

---

* $\mathrm{div}\,\boldsymbol{V} = \frac{\partial}{\partial\boldsymbol{x}}\cdot\boldsymbol{V} = \frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} + \frac{\partial V_z}{\partial z}$, $(\mathrm{Div}\,\mathsf{P})_\mu \equiv \left(\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{x}}\cdot\mathsf{P}\right)_\mu = \frac{\partial P_{x\mu}}{\partial x} + \frac{\partial P_{y\mu}}{\partial y} + \frac{\partial P_{z\mu}}{\partial z}$,
$\mathsf{P} : \frac{\partial}{\partial\boldsymbol{x}}\boldsymbol{V} = \sum_{\mu,\nu=x,y,z} P_{\mu\nu}\frac{\partial V_\mu}{\partial\nu}$.

$$\frac{\partial f_0}{\partial t}+\boldsymbol{v}\cdot\frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{x}}=\frac{df_0}{dt}\cong-\frac{f-f_0}{\tau} \tag{7}$$

さらに，df_0/dt によって出てくる dn/dt，$d\boldsymbol{V}/dt$，dT/dt には，（2），（3），（4）で $\boldsymbol{u}$，$\mathbf{P}$，$\boldsymbol{q}$ を f_0 を使って計算した値

$$u\cong\frac{3}{2}kT\,,\qquad P_{\mu\nu}\cong p\delta_{\mu\nu}\,,\qquad q_\mu\cong 0 \tag{8}$$

を代入してよい．その結果得られる式は，$\boldsymbol{u}=\boldsymbol{v}-\boldsymbol{V}$ とおいて，

$$f_0\left\{\left(\frac{m\boldsymbol{uu}}{kT}-\frac{m\boldsymbol{u}^2}{3kT}\mathbf{1}\right):\frac{\partial}{\partial\boldsymbol{x}}\boldsymbol{V}+\left(\frac{m\boldsymbol{u}^2}{2kT}-\frac{5}{2}\right)\boldsymbol{u}\cdot\frac{\partial\log T}{\partial\boldsymbol{x}}\right\}\cong-\frac{f-f_0}{\tau} \tag{9}$$

ただし，$\mathbf{1}$ は単位テンソルである．$f_0\tau$ は $\boldsymbol{u}^2$ だけの関数であるから，（5）に代入すると，$\mathbf{P}$ には（9）の速度勾配の項だけが，$\boldsymbol{q}$ には温度勾配の項だけが寄与する：

$$P_{\mu\nu}=p\delta_{\mu\nu}-\sum_{\gamma,\beta=x,y,z}\int f_0\tau m u_\mu u_\nu\left(\frac{m u_\beta u_\gamma}{kT}-\frac{m\boldsymbol{u}^2}{3kT}\delta_{\gamma\beta}\right)d\boldsymbol{u}\,\frac{\partial V_\beta}{\partial\gamma} \tag{10}$$

$$q_\mu=-\sum_{\gamma=x,y,z}\int f_0\tau\,\frac{m\boldsymbol{u}^2}{2}u_\mu\left(\frac{m\boldsymbol{u}^2}{2kT}-\frac{5}{2}\right)u_\gamma\,d\boldsymbol{u}\,\frac{\partial\log T}{\partial\gamma} \tag{11}$$

(10) で $\mu\neq\nu$ の成分を考えると，$u_\beta u_\gamma=u_\mu u_\nu$ のときだけが残るから，

$$\eta=\int f_0\tau\,\frac{(m u_\mu u_\nu)^2}{kT}\,d\boldsymbol{u}=\frac{1}{15}\int f_0\tau\,\frac{(m\boldsymbol{u}^2)^2}{kT}\,d\boldsymbol{u} \tag{12}$$

$$\left(\because\quad\int_0^{2\pi}\!\!\int_0^{\pi}(\sin^2\theta\cos\varphi\sin\varphi)^2\sin\theta\,d\theta\,d\varphi=\frac{4\pi}{15}\right) \tag{13}$$

$\mu=\nu$ のときは $\beta=\gamma$ の項だけが残り，(13) を使うと，

$$\kappa=0 \tag{14}$$

がいえる．(11) では $\gamma=\mu$ が残り，ただちに次式が得られる：

$$\lambda=\frac{k}{3}\int f_0\tau\,\frac{m\boldsymbol{u}^2}{2kT}\boldsymbol{u}^2\left(\frac{m\boldsymbol{u}^2}{2kT}-\frac{5}{2}\right)d\boldsymbol{u} \tag{15}$$

$\tau=Au^s$ のときは，(12) より，

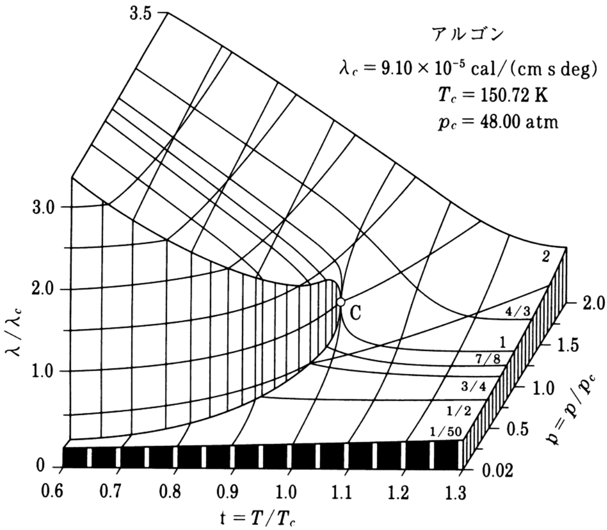
$$\begin{aligned}\eta&=\frac{4\pi}{15}\frac{Am^2}{kT}n\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty u^{6+s}e^{-mu^2/2kT}\,du\\&=AnkT\left(\frac{2kT}{m}\right)^{s/2}\frac{\Gamma([7+s]/2)}{\Gamma(7/2)}\end{aligned} \tag{16}$$

特に $s=0$，すなわち $\tau=\text{const.}$ では，$\eta=nkT\tau=p\tau$ となる．また $s=-1$，すなわち平均自由行程 $l=\tau u=\text{const.}$ では，$\eta=(16/15)An\sqrt{mkT/(2\pi)}$ となる．同様に (15) より

$$\begin{aligned}\lambda&=\frac{4\pi k}{3}An\left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2}\int_0^\infty\frac{mu^{6+s}}{2kT}\left(\frac{mu^2}{2kT}-\frac{5}{2}\right)e^{-mu^2/2kT}\,du\\&=Ank\left(\frac{2kT}{m}\right)^{1+s/2}\frac{s+2}{3\sqrt{\pi}}\Gamma\left(\frac{7+s}{2}\right)\end{aligned} \tag{17}$$

$\tau=\text{const.}$ では $\lambda=5\tau nk^2T/(2m)=5p\tau k/(2m)$ となる．また $l=\text{const.}$ では $\lambda=(2/3)Ank\sqrt{2kT/(\pi m)}$ となる．(16)，(17) より，定積比熱が $c_V=3k/(2m)$ となることに注意すると，次式を得る：

$$\frac{\lambda}{\eta c_V}=\frac{5}{6}(s+2) \tag{18}$$



10 - 6 図　アルゴンの熱伝導率

（注） 分子間の衝突をもう少しくわしく考慮した Boltzmann 方程式では，(18) に相当する式は

$$\lambda/(\eta c_V) = 5/2 \tag{19}$$

となる．これを **Chapman の式**という．

【18】 分子間衝突を考えないときの分布関数の運動は Liouville の式

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\boldsymbol{p}}{m} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{x}} + \{-m\omega_0{}^2\boldsymbol{x} - e\,\boldsymbol{E}(t)\} \cdot \frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = 0 \tag{1}$$

によって定まる．一つの分子が他の分子と衝突した時刻を t_c，それから時刻 t まで衝突がなかったとすると，$t = t_c$ で $f = f_0$ なる初期条件で（1）を解いた解 $f_{t_c}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$ は，t_c から t まで使える．自由時間 $\theta = t - t_c$ の分布は次のようにして求められる．時区間 $(\theta, \theta + d\theta)$ 内に衝突の起こる確率は，平均自由時間 τ の定義により，$d\theta/\tau$ であるから，$(\theta, \theta + d\theta)$ 内の時間衝突しない確率を $P(\theta)\,d\theta$ とすると，$P(\theta + d\theta) = P(\theta)(1 - d\theta/\tau)$，

$$\frac{\partial P(\theta)}{\partial \theta} = -\frac{P(\theta)}{\tau}, \qquad \therefore \quad P(\theta) = \frac{1}{\tau}\,e^{-\theta/\tau} \tag{2}$$

時刻 t を固定すると，これは最後に衝突があった時刻 t_c の確率分布を与えるから，

$$\bar{f}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t) = \int_{-\infty}^{t} f_{t_c}(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)\,\frac{e^{-(t-t_c)/\tau}}{\tau}\,dt_c \tag{3}$$

が求める平均の分布関数である．（2）で $1/\tau$ の因子を入れてあるので，$P(\theta)$ は正しく規格化されている．（3）を t で偏微分し，（1）を代入すると，$f_t(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t) = f_0(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)$ に注意して，

$$\frac{\partial \bar{f}}{\partial t} = f_t(\boldsymbol{x}, \boldsymbol{p}, t)\frac{1}{\tau} + \int_{-\infty}^{t} \frac{\partial f_{tc}}{\partial t} \frac{e^{-(t-t_c)/\tau}}{\tau} dt_c - \frac{1}{\tau}\int_{-\infty}^{t} f_{tc} \frac{e^{-(t-t_c)/\tau}}{\tau} dt_c$$
$$= \frac{f_0}{\tau} - \left[\frac{\boldsymbol{p}}{m}\cdot\frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{x}} + \{-m\omega_0{}^2\boldsymbol{x} - e\,\boldsymbol{E}(t)\}\cdot\frac{\partial \bar{f}}{\partial \boldsymbol{p}}\right] - \frac{\bar{f}}{\tau} \tag{4}$$

これは求める式を与える．

（**注**） 上の Boltzmann 方程式の導出法はその直観的意味を与える．使われた衝突に対する仮定は**強い衝突の仮定**とよばれるものである．f_0 の与え方は種々ある．

【19】 Boltzmann 方程式 (10.5) は $(\partial f/\partial \boldsymbol{x} = 0)$ として，

$$\frac{\partial f}{\partial t} - e\,\boldsymbol{E}(t)\cdot\frac{\partial f}{\partial \boldsymbol{p}} = -Df \tag{1}$$

であるが，$\boldsymbol{E}$ の 1 次までをとる近似では，左辺の第 2 項の f を平衡分布 $f_0(\varepsilon)$ でおきかえ，

$$\frac{\partial f_0}{\partial \boldsymbol{p}} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \boldsymbol{p}}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = \boldsymbol{v}\frac{\partial f_0}{\partial \varepsilon} = -\frac{\boldsymbol{v}}{kT}f_0 \tag{2}$$

としてよい．$f = f_0 + g$ とおき，g を $\boldsymbol{E}$ の 1 次の量として，そこまでの近似として，

$$\frac{\partial g}{\partial t} + Dg = -e\,\boldsymbol{E}(t)\cdot\frac{\boldsymbol{v}f_0}{kT} \tag{3}$$

が得られるが，$\boldsymbol{E}(-\infty) = 0$，$g(-\infty) = 0$ として，この解は形式的に容易に（定数変化法により）求められ，

$$g(\boldsymbol{v}, t) = -\int_{-\infty}^{t} e^{-D(t-t')}\,dt'\,e\,\boldsymbol{E}(t')\cdot\frac{\boldsymbol{v}f_0}{kT} \tag{4}$$

となる．したがって電流は成分で書いて，

$$j_i(t) = -e\int v_i\,g(\boldsymbol{v}, t)\,2\frac{d\boldsymbol{p}}{h^3}$$
$$= \frac{e^2}{kT}\sum_l \int_{-\infty}^{t} E_l(t')\,dt'\int\{e^{-D(t-t')}v_l f_0\}\,v_i\cdot 2\frac{d\boldsymbol{p}}{h^3} \tag{5}$$

という形になる．いま，散乱によってエネルギーは変らないとしているから，

$$e^{-D(t-t')}v_l f_0 = \{e^{-D(t-t')}v_l\}\,f_0$$

ここで D は問題に定義された演算子であるが，$e^{-D\tau}$ の積分表現は

$$e^{-D\tau}\,\delta(\boldsymbol{v} - \boldsymbol{v}_0) = \Omega(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}_0|\tau) \tag{6}$$

とおいて，

$$e^{-D\tau}\boldsymbol{v} = \int \Omega(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}'|\tau)\boldsymbol{v}'\,d\boldsymbol{v}'$$

で与えられる．これを用いると，(5) は

$$j_i(t) = \sum_l \int_{-\infty}^{t} E_l(t')\,dt'\,\Phi_{li}(t - t') \tag{7}$$

$$\Phi_{li}(t - t') = \frac{e^2}{kT}\int\{e^{-D(t-t')}v_l\}\,f_0 v_i\cdot 2\frac{d\boldsymbol{p}}{h^3}$$
$$= \frac{e^2}{kT}\iint v_i\,\Omega(\boldsymbol{v}, \boldsymbol{v}'|t - t')v_l' f_0\;2\frac{d\boldsymbol{p}}{h^3}$$
$$= \frac{e^2 n}{kT}\langle v_i(t)\,v_l(t')\rangle \qquad (n = \text{電子密度}) \tag{8}$$

という形に書かれる．(8) の最後の $\langle v_i(t)\,v_l(t')\rangle$ は 1 個の電子が時刻 t' にもつ速度 $\boldsymbol{v}(t')$

と時刻 t での速度 $\boldsymbol{v}(t)$ との相関を表す．それは，（6）の Ω が，時刻 0 に $\boldsymbol{v}_0$ をもつ（デルタ関数）電子が時刻 τ にもつ速度の分布，すなわち $\boldsymbol{v}_0$ から $\boldsymbol{v}$ への遷移確率を表すことからわかる．（8）はまた，

$$\Phi_{li}(t-t') = \frac{\langle j_i(t)\, j_l(t')\rangle}{kT} = \frac{\langle j_i(t-t')\, j_l(0)\rangle}{kT} \tag{9}$$

と書いてもよい．$j_i(t)$ は熱平衡状態で導体の中にゆらぎとして生ずる電流であって，（9）はその相関に比例する．熱平衡であるからこの相関は時刻の差 $t-t'$ だけによる．（9）は単位体積中の n 個の電子が独立であるとして（8）からすぐに出る．

特に $\boldsymbol{E}=(E,0,0)$ （$E_x(t)=Ee^{\varepsilon t}$，$\varepsilon\to 0$ とする）の場合を考えると，静的な伝導率として，（7），（8），（9）から

$$\sigma_{xx} = \frac{1}{kT}\int_0^\infty \langle j_x(t)\, j_x(0)\rangle\, dt \tag{10}$$

が得られる．また $\boldsymbol{E}=(E\cos(\omega t),0,0)$ として，振動電場に対する伝導率

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{1}{kT}\,\mathrm{Re}\int_0^\infty \langle j_x(t)\, j_x(0)\rangle e^{-i\omega t}\, dt \tag{11}$$

が導かれる（$E_x(t)=\mathrm{Re}\, Ee^{i\omega t}$ を（7）に入れればよい）．また

$$\langle j_x(t)\, j_x(0)\rangle = \langle j_x(0)\, j_x(-t)\rangle = (t \text{ の偶関数}) \tag{12}$$

であるから，(11) は

$$\sigma_{xx}(\omega) = \frac{1}{2kT}\int_{-\infty}^\infty \langle j_x(t)\, j_x(0)\rangle e^{-i\omega t}\, dt \tag{13}$$

と書いてもよい．

（注） (13) から逆に

$$\langle j_x(t)\, j_x(t')\rangle = \frac{kT}{\pi}\int_{-\infty}^\infty \sigma_{xx}(\omega)\, e^{i\omega(t-t')}\, d\omega \tag{14}$$

特に $\sigma_{xx}(\omega)$ が ω によらないとすれば，$\int_{-\infty}^\infty e^{i\omega t}\, d\omega = 2\pi\,\delta(t)$ であるから，

$$\langle j_x(t)\, j_x(t')\rangle = 2kT\sigma\,\delta(t-t') \tag{15}$$

断面積 S，長さ L の棒状導体が温度 T にあるとき，その両端には熱的なゆらぎとして電位差 $V(t)$ が生ずる．$V(t)=L\, j_x(t)/\sigma$ として，(15) を $V(t)$ に書き直すと，$R=L/(\sigma S)$ を抵抗として，

$$\langle V(t)\ V(t')\rangle = 2RkT\cdot LS\,\delta(t-t')$$

単位体積当りには，

$$\langle v(t)\, v(t')\rangle = 2RkT\ \delta(t-t')$$

$v(t)$ の Fourier 成分として，

$$v(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{2\pi}\int_{-\infty}^\infty v(t)\, e^{i\omega t}\, dt$$

をとると，

$$\langle v(\omega)\, v(\omega')\rangle = \frac{2}{\pi} RkT\,\delta(\omega-\omega')$$

これは **Nyquist の式**とよばれる．

Nyquist の式はそのもっと一般の形（14）または（13）として，ここに考えたよりもずっと一般的な条件で成り立つことが証明される．その一般的な理論は不可逆過程の統計力学の一つの重要な基礎である．(H. Nyquist：Phys. Rev. **32**(1928)110；H. B. Callen and T. A. Welton：Phys. Rev. **83**(1951)34； R. Kubo : J. Phys. Soc. Japan **12**(1957)570 参照．)

索　　引

人名は除き，物質の特性は最後にまとめてある．太数字は定義，→は参照項目を示す．

ク, グ

ケ，ゲ

コ，ゴ

サ，ザ

シ，ジ

ス，ズ

セ，ゼ

ソ，ゾ

タ，ダ

チ

ツ

テ，デ

ト，ド

ナ

ノ

ハ，バ，パ

ヒ，ビ，ピ

へ, べ, ぺ

ホ，ボ，ポ

ル

レ

ロ

ワ

太数字は原子，分子，結晶的，普通数字は熱力学的，斜体数字は統計力学的事項の頁を示す．

大学演習　熱学・統計力学（修訂版）

1961 年 3 月 15 日　第 1 版 発 行
1998 年 9 月 10 日　修訂第 44 版発行©
2003 年 2 月 20 日　修訂第 50 版発行

検 印
省 略

定価はカバーに表
示してあります．

編　　者　　久保亮五（くぼ りょうご）

発 行 者　　吉 野 達 治

発 行 所　　〒102-0081 東京都千代田区四番町8-1
電　話　03 - 3262 - 9166 ～ 9
株式会社 裳　華　房

印 刷 所　　横 山 印 刷 株 式 会 社

製 本 所　　株式会社 青 木 製 本 所

社団法人
自然科学書協会会員

ISBN4 - 7853 - 8032 - 2

Printed in Japan

基 本 定 数 表

CODATA* が1998年に推奨したものによる（B. J. Mohr and B. N. Taylor: Rev. Mod. Phys. **72**(2000) 351）．この表の真空中の光速 c の値は，1983年，第17回国際度量衡総会で採択された定義値で確定値である．「1 m の定義が，光が真空中を1秒の299792458分の1の時間に伝わる長さとなる．」

真空中の光速	c	$299\,792\,458\ \mathrm{m\,s^{-1}}$
Planck 定数	h	$6.626\,068\times10^{-34}\ \mathrm{J\,s}$
	$\hbar$	$1.054\,571\times10^{-34}\ \mathrm{J\,s}\,(h/2\pi)$
電荷素量	e	$1.602\,176\times10^{-19}\ \mathrm{C}$
電子の質量	m_e	$9.109\,381\times10^{-31}\ \mathrm{kg}$
陽子の質量	M_p	$1.672\,621\times10^{-27}\ \mathrm{kg}$
中性子の質量	M_n	$1.674\,972\times10^{-27}\ \mathrm{kg}$
Avogadro 数	N_A	$6.022\,141\times10^{23}\ \mathrm{mol^{-1}}$
気体定数	R	$8.314\,472\ \mathrm{J\,mol^{-1}K^{-1}}$
Boltzmann 定数	k	$1.380\,65\times10^{-23}\ \mathrm{J\,K^{-1}}\,(R/N_A)$
Bohr 磁子	μ_B	$9.274\,008\times10^{-24}\ \mathrm{J\,T^{-1}}\,(e\hbar/2m_ec)$

* the Committee on Data for Science and Technology of the International Council of Scientific Unions

換 算 率 表

	eV	$\mathrm{cm^{-1}}$	K	erg	cal
1 eV	1	$0.806\,55\times10^{4}$	$1.160\,44\times10^{4}$	$1.602\,18\times10^{-12}$	$3.827\,5\times10^{-20}$
1 $\mathrm{cm^{-1}}$	$1.239\,84\times10^{-4}$	1	1.438 77	$1.986\,45\times10^{-16}$	$4.745\,5\times10^{-24}$
1 K	$0.861\,74\times10^{-4}$	0.695 04	1	$1.380\,65\times10^{-16}$	$3.304\,5\times10^{-24}$
1 erg	$0.624\,15\times10^{12}$	$0.503\,41\times10^{16}$	$0.722\,92\times10^{16}$	1	$2.388\,9\times10^{-8}$
1 cal	$0.261\,27\times10^{20}$	$0.210\,73\times10^{24}$	$0.302\,61\times10^{8}$	$4.186\,0\times10^{7}$	1

	atm	$\mathrm{dyn\,cm^{-2}}$
1 atm	1	$1.013\,25\times10^{6}$ (=101 325 Pa)
1 $\mathrm{dyn\,cm^{-2}}$	$0.986\,92\times10^{-6}$	1

0 °C = 273.15 K

1 Pa = 1 $\mathrm{N\,m^{-2}}$